ÇOMÜ UKMK-15

15. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi

Çanakkale

4-7 Eylül 2023

BİLDİRİ ÖZETLERİ KİTABI

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

30 yıl

http://ukmk.org.tr

15. ULUSAL KİMYA MÜHENDİSLİĞİ KONGRESİ

4 – 7 EYLÜL 2023 ÇANAKKALE

BİLDİRİ ÖZETLERİ KİTABI

SÖZLÜ/POSTER BİLDİRİLER

EDİTÖRLER

Prof. Dr. Sıdıka POLAT ÇAKIR

Dr. Öğretim Üyesi Hanife ERDEN

Arş. Gör. Sinem ALTINIŞIK

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ **ii**

SPONSORLAR **iii**

KURULLAR **iv-xiii**

Onursal Başkan **iv**

Danışma Kurulu **v-vi**

Bildiri Değerlendirme Bilim Kurulu (Hakemler) **vii-xii**

Düzenleme Kurulu **xiii**

DÜZENLENEN ULUSAL KİMYA MÜHENDİSLİĞİ KONGRELERİ **xiv**

DAVETLİ KONUŞMACILAR **xv**

KONGRE PROGRAMI **xvi-xlv**

BİLİMSEL PROGRAM **1-1243**

Sözlü Bildiriler **1-878**

Poster Bildiriler **879-1243**

ÖNSÖZ

Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK), birçok farklı bilim dalında bilimsel araştırmaların ve endüstriyel gelişmelerin anlatıldığı, paylaşıldığı akademisyen, araştırmacı ve sanayicilerin katıldığı ülkemizde düzenlenen en önemli platformlardan biridir. Bizler için böyle önemli bir kongreyi Cumhuriyetimizin 100. Yılında bağımsızlık mücadelemizin kazanıldığı ve köklü bir tarihi olan müstesna ilimiz Çanakkale'de düzenliyor olmaktan onur duyuyoruz. Kongre kapsamında bildiriler Biyoteknoloji, Çevre Dostu Teknolojiler, Enerji Teknolojileri, Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi, Reaksiyon Mühendisliği ve Katalizörler, Proses Modelleme, Tasarım ve Optimizasyon, Taşınım Olayları ve Ayırma İşlemleri, Kimya Mühendisliği ve Eğitimindeki Gelişmeler, Termodinamik, Sanayi Ar-Ge, Sürdürülebilirlik, İklim Değişikliği ve Küresel Isınma olmak üzere on iki konu başlığı altında sunulmuştur. Kongre'de kayıtlı yazar sayısı 1236 olup 199 tane sözlü sunum ve 92 tane poster sunumu yapılmıştır. Kimya Mühendisliği Avrupa Federasyonu (EFCE) Türkiye temsilcilerinin ve Kimya Mühendisleri Odası İstanbul Şubesinin katkıları ile mesleğimizin yurtdışı olanaklarının tanıtımı için özel oturum yapılmıştır. Ayrıca değerli hocamız Prof. Dr. Sümer M. Peker anısına adını verdiğimiz oturumlar gerçekleştirilmiştir. Akademik ve sektörel sorunların tartışıldığı, çözüm önerilerinin üretildiği, üniversite-sanayi iş birliklerinin geliştirildiği bu etkinliğimizde yer alacak çok sayıdaki oturumlarımızda paylaşılacak bilgi alışverişlerinin geleceğe dönük projelerin yapılmasında olanaklar sağlayacağına inanıyoruz.

Bu kongreyi düzenlemede katkısı olan başta Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Rektörlüğüne, Mühendislik Fakültesi Dekanlığına, Çanakkale Uygulamalı Bilimler Fakültesi Dekanlığına, kongremizin bu güne gelmesinde emeği geçen Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlimize, gönüllü çalışan lisans ve lisansüstü öğrencilerimize, kongremizin yürütme ve bilim kurulu üyelerine, kıymetli bilgilerini bizimle paylaşan davetli konuşmacılarımıza, Kimya Mühendisleri Odası İstanbul Şubesine, Kimya Mühendisleri Avrupa Federasyon Başkanına ve EFCE oturumu konuşmacılarına, Prof. Dr. Sümer Peker anısına düzenlenen özel oturumumuzun düzenleyicisi Prof. Dr. Şerife Şeref Helvacı ve Prof. Dr. Deniz Üner'e ve oturum katılımcılarına, idari personele, Troya Kültür Merkezi çalışanlarına, maddi desteklerinden dolayı tüm sponsorlarımıza, bize verdiği destekten dolayı yazılım firmamızın sahibi Tayfun Taşbilek'e teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunuyorum. Gelenekselleşmiş Ulusal Kimya Mühendisliği Kongrelerinin daha da güçlenerek devam etmesini diliyorum.

Saygılarımla
UKMK-15 Düzenleme Kurulu adına,
Prof. Dr. Tijen Ennil BEKTAŞ
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı ve
UKMK-15 Düzenleme Kurulu Başkanı

SPONSORLAR

PLATİN SPONSORLUK

BELGİN
İnsan odaklı endüstriyel çözümler.

Kale

ALTIN SPONSORLUK

OGEN
TEKNİK EĞİTİM SİSTEMLERİ

meta
NİKEL KOBALT A.Ş.

GÜMÜŞ SPONSORLUK

JOTUN

BRONZ SPONSORLUK

Anton Paar

TASARIM YARIŞMASI SPONSORLUĞU

KANSAI ALTAN

DESTEK SPONSORLUK

terralab

kayuncu chemical

rentech

IKA

AKÇANSA

LİTA ANALİTİK

dataphysics
Understanding Interfaces

eva
Eğitim ve Araştırma Danışmanlığı
Consultancy in Training and Research

MikroLab

ONURSAL BAŞKANLAR

Prof. Dr. R. Cüneyt ERENOĞLU

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Rektörü

Prof. Dr. Tolga BEKLER

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi Dekanı

DANIŞMA KURULU

Prof. Dr. Meltem DİLEK	Afyon Kocatepe Üniversitesi
Prof. Dr. Ali KARADUMAN	Ankara Üniversitesi
Prof. Dr. Taner TEKİN	Atatürk Üniversitesi
Prof. Dr. Şeniz ÖZALP YAMAN	Atılım Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ferda CİVAN ÇAVUŞOĞLU	Beykent Üniversitesi
Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Prof. Dr. Ahmet Kerim AVCI	Boğaziçi Üniversitesi
Doç. Dr. Halit Levent HOŞGÜN	Bursa Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Deniz YILDIRIM	Çukurova Üniversitesi
Prof. Dr. Levent BALLİCE	Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Nezihe AYAS	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Filiz KAR	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Göksel ÖZKAN	Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Ercan ÖZDEMİR	Gebze Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. S. Ali TUNCEL	Hacettepe Üniversitesi
Prof. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM	Hitit Üniversitesi
Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN	İnönü Üniversitesi
Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. İsmail İNCİ	İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK	İstanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi
Prof. Dr. Erol ŞEKER	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ	Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Alper UZUN	Koç Üniversitesi
Prof. Dr. Mahmut KUŞ	Konya Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nahit AKTAŞ	Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi
Prof. Dr. Atıf KOCA	Marmara Üniversitesi
Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR	Mersin Üniversitesi
Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Prof. Dr. Pınar ÇALIK	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Necip ATAR	Pamukkale Üniversitesi
Prof. Dr. Ayten ATEŞ	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Prof. Dr. Halil DEMİR	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. Jülide Hızal YÜCESOY	Yalova Üniversitesi
Prof. Dr. Nihan ÇELEBİ	Yeditepe Üniversitesi
Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN	Yıldız Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Turgay PEKDEMİR	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Doç. Dr. Tuba YETİM	Erzurum Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Selçuk EŞSİZ	Hakkâri Üniversitesi
Doç. Dr. Jülide ERKMEN	Kars Kafkas Üniversitesi
Doç. Dr. Feridun DEMİR	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi
Doç. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Zehra ÖZBAŞ	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İsmail BAYRAM	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Salih ÖZBAY	Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi

BİLDİRİ DEĞERLENDİRME BİLİM KURULU (HAKEMLER)

Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER	Atatürk Üniversitesi
Prof. Dr. Abdullah AKDOĞAN	Pamukkale Üniversitesi
Prof. Dr. Ahmet ÖZER	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Alime ÇITAK	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Ayla ÖZER	Mersin Üniversitesi
Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ	Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN	Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Ayşegül Aşkın	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Ayşegül MERİÇBOYU	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Bahadır K. KÖRBAHTİ	Mersin Üniversitesi
Prof. Dr. C. Elif Özen CANSOY	Piri Reis Üniversitesi
Prof. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Deniz ÜNER	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Dilek ANGIN	Sakarya Üniversitesi
Prof. Dr. Duygu KAVAK	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR	Ankara Üniversitesi
Prof. Dr. Fatih AKKURT	Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN	Yıldız Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Fatma TÜMSEK	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Prof. Dr. Filiz KAR	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Funda TIHMILLOĞLU	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Prof. Dr. Gülay ÖZKAN	Ankara Üniversitesi
Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ	İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Handan KAMIŞ	Konya Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Hülya KOYUNCU	Bursa Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Hüsnü Yıldırım ERBİL	Gebze Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. İlker KIPÇAK	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. İlknur DEMİRAL	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. İsmail BOZ	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Prof. Dr. Kerim YAPICI	Süleyman Demirel Üniversitesi
Prof. Dr. Levent BALLİCE	Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Levent YILMAZ	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR	Bursa Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH	Bursa Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet GÖNEN	Süleyman Demirel Üniversitesi
Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Mualla ÖNER	Yıldız Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Nalan KABAY	Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Nazan KARAPINAR	Pamukkale Üniversitesi
Prof. Dr. Necati KAYA	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Numan HODA	Akdeniz Üniversitesi
Prof. Dr. Oğuzhan ILGEN	Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Olcay MERT	Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Osman DUMAN	Akdeniz Üniversitesi
Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA	Bursa Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Ömer Mete KOÇKAR	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Özlem KORKUT	Atatürk Üniversitesi
Prof. Dr. Perviz SAYAN	Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Sait YORGUN	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Sıdıka POLAT ÇAKIR	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Sibel SARGUT	Marmara Üniversitesi
Prof. Dr. Süheyda ATALAY	Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Şerife Şeref HELVACI	Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Taner TEKİN	Atatürk Üniversitesi
Prof. Dr. Tijen Ennil BEKTAŞ	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ	Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Yıldıray TOPCU	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Prof. Dr. Yusuf ULUDAĞ	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Zümriye AKSU	Hacettepe Üniversitesi
Doç. Dr. Arzu KANCA	Atatürk Üniversitesi
Doç. Dr. Ayben TOP	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ	Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Bahar BAYRAK	Atatürk Üniversitesi
Doç. Dr. Barış ŞİMŞEK	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Doç. Dr. Başar UYAR	Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Berçem KIRAN YILDIRIM	Marmara Üniversitesi
Doç. Dr. Berna TOPUZ	Ankara Üniversitesi
Doç. Dr. Betül ÜNLÜSÜ	Yeditepe Üniversitesi
Doç. Dr. Çisem KIRBIYIK KURUKAVAK	Konya Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Damla EROĞLU PALA	Boğaziçi Üniversitesi
Doç. Dr. Derya ÜNLÜ	Bursa Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Duygu UYSAL	Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Efgan KİBAR	Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Elif AKBAY	Eskişehir Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Elif Hatice GÜRKAN	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Doç. Dr. Emine YAĞMUR	Ankara Üniversitesi
Doç. Dr. Emir Hüseyin ŞİMŞEK	Ankara Üniversitesi
Doç. Dr. Emre BÜKÜŞOĞLU	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Ercan AYDOĞMUŞ	Fırat Üniversitesi
Doç. Dr. Erdal UĞUZDOĞAN	Pamukkale Üniversitesi
Doç. Dr. Esra BİLGİN ŞİMŞEK	Yalova Üniversitesi
Doç. Dr. Eylem PEHLİVAN	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Doç. Dr. Ferda GÖNEN	Mersin Üniversitesi
Doç. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Doç. Dr. H. Levent HOŞGÜN	Bursa Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Hakan TEMÜR	Atatürk Üniversitesi
Doç. Dr. Hasan ARSLANOĞLU	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Doç. Dr. Hikmet OKKAY	Yalova Üniversitesi
Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ	Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Meltem YILDIZ	Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Murat BİLEN	Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Murat Oluş ÖZBEK	Gebze Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Müjgan OKUR	Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Nazar ILERİ ERCAN	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Nesibe DİLMAÇ	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Doç. Dr. Nil ACARALI	Yıldız Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Nurcan KAPUCU	Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Ömür ARAS	Bursa Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Önder TOPEL	Akdeniz Üniversitesi
Doç. Dr. Özlem ATEŞ	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Doç. Dr. Ramazan ORHAN	Fırat Üniversitesi

Doç. Dr. Sevgi KILIÇ ÖZDEMİR	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Doç. Dr. Tuba Hatice DOĞAN	Atatürk Üniversitesi
Doç. Dr. Uğur CENGİZ	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Doç. Dr. Yaşar Andelib AYDIN	Marmara Üniversitesi
Doç. Dr. Yavuz Emre ARSLAN	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Doç. Dr. Zehra ÖZBAŞ	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ali Can KIZILKAYA	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Dr. Öğr. Üyesi Ayça AYDOĞDU EMİR	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ayşenur YEŞİLYURT	Bursa Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Berrin İKİZLER	Ege Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Betül URALCAN	Boğaziçi Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Cem GÖL	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ceren OKTAR	Gazi Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ebubekir Sıddık AYDIN	Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZTÜRK ER	İstanbul Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Emir TOSUN	İnönü Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Gözde GEÇİM	Bursa Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Gözde GÖZKE AÇIKALIN	Yalova Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Gürbüz ÇOMAK	Mersin Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hande GÜNAN YÜCEL	Hacettepe Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hanife ERDEN	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim KORKUT	Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR	Düzce Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Lütfi ERDEN	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa DAĞ	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nadir KİRAZ	Akdeniz Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Nevin ATALAY GENGEÇ	Kocaeli Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Özgün YÜCEL	Gebze Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Salih ÖZBAY	Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL	Antalya Bilim Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Uğur SELENGİL	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Zehra Gülten YALÇIN	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Dr. Feride N. TÜRK	Çankırı Karatekin Üniversitesi

DÜZENLEME KURULU

Prof. Dr. Tijen Ennil BEKTAŞ	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Sıdıka POLAT ÇAKIR	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL	Emekli Öğretim Üyesi (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Şerife Şeref HELVACI	Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Deniz ÜNER	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Doç. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Doç. Dr. Uğur CENGİZ	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Doç. Dr. Hasan ARSLANOĞLU	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hanife ERDEN	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Arş. Gör. Sinem ALTINIŞIK	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Arş. Gör. Orçun FINDIK	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

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, Van*

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

DAVETLİ KONUŞMACILAR

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

Gazi Üniversitesi Emekli Öğretim Üyesi

"Karbonsuzlaştırma – Yakalanması, Kullanımı ve Finansmanı"

Prof. Dr. Zümriye AKSU

Hacettepe Üniversitesi

"Sürdürülebilir Bir Dünyada Atık Vizyonu: Kimya Mühendislerinin Rolü"

Prof. Dr. Deniz ÜNER

Orta Doğu Teknik Üniversitesi

"Karbon ayak izi düşük bir uygarlığa doğru: Fotokataliz, fotosentez ve yapay fotosentez"

Dr. Yük. Kimya Müh. Orhan YILMAZ

Zorlu Maden Grup Başkanı

"Sanayide Kimya Mühendislerinin Yeri ve Önemi"

Prof. Dr. H.Yıldırım ERBİL

Gebze Teknik Üniversitesi Emekli Öğretim Üyesi

"Süperhidrofobik Yüzeyler Üzerinde Çözelti Damlası Buharlaşmasının Bazı Pratik Uygulamaları"

Yük. Kimya Müh. İsmail CEYLAN

Yıldırım Holding Soda Külü ve Türevleri Grubu CEO

"Solvay Prosesi ile Sodyum Karbonat Üretiminde Çevresel Sorunlara Çözüm Önerileri"

KONGRE PROGRAMI

Kayıt

Pazartesi, 04 Eylül / 08:00 - 10:00 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Açılış Programı

Pazartesi, 04 Eylül / 10:00 - 11:00 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Prof. Dr. Tijen Ennil BEKTAŞ - Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı ve UKMK-15 Düzenleme Kurulu Başkanı

Prof. Dr. Tolga BEKLER - Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanı

Prof. Dr. R. Cüneyt ERENOĞLU - Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Rektörü

Ara

Pazartesi, 04 Eylül / 11:00 - 11:15 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Davetli Konuşmacı - Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL (Gazi Üniversitesi Emekli Öğretim Üyesi)

Pazartesi, 04 Eylül / 11:15 - 12:00 Davetli Konuşmacı Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Konuşma Başlığı : Karbonsuzlaştırma - Yakalanması, Kullanımı ve Finansmanı

Davetli Konuşmacı - Prof. Dr. Zümriye AKSU (Hacettepe üniversitesi)

Pazartesi, 04 Eylül / 12:00 - 12:45 Davetli Konuşmacı Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Sürdürülebilir Bir Dünyada Atık Vizyonu: Kimya Mühendislerinin Rolü

Öğle Arası

Pazartesi, 04 Eylül / 12:45 - 14:00 Öğle Arası

Poster Bildiri

Pazartesi, 04 Eylül / 14:00 - 15:00 Poster Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

- **Kunitsa (Achillea Millefolium) Bitkisi Etil Asetat Ekstraktının HPLC ile Analizi, Antioksidan ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi**

  Rana Arıduru (TR), Gülnur Arabacı

- **Çilek Proteaz Enziminin Termal Profili**

  E. Hande Alıcı (TR), Gülnur Arabacı

- **YENİ BİR ELEKTROAKTİF POLİMERİN GLİKOZ BİYOSENSÖRÜ UYGULAMASI**

  Doğan Gürel (TR), Fatma Baycan

- **REAKTİF BOYAMALAR İÇİN FORMALDEHİTSİZ FİKSATÖR KULLANILARAK PAMUKLU KUMAŞTA HASLIKLARIN İNCELENMESİ**

  Ayşe Betül Akıncı (TR), Nalan Benli, Zeynep Nihan Kır

- **Araçların Soğutma Amaçlı Harcadığı Yakıt Sarfiyatını Düşüren IR Yansıtıcı Otomotiv Sonkatlar**

  Cihan Tekin (TR), Merve Samiye Kirazlı

- **Atık lastik ve taş kömürünün birlikte pirolizi**

  Eylem Pehlivan (TR), Enez Alan

- **PEI ile Kaplanmış Alümina Emiciler ile CO2 Yakalama**

  Simge Kostik (TR), Başar Çağlar, Furkan Turgut, Barış Erdoğan

- **Biyo-Esaslı PVC Karışımlarının Hazırlanması ve Kablo Üretiminde Kullanımı**

  Fatma Sevde Duman (TR), Gülşah Özalp, Halil Can Uğraşkan, Hasret Anıl Bahçekapılı, Serkan Emik

- **Silikon kauçuk esaslı malzemelerde Huntit dolgusunun alev geciktirici ve mekanik özelliklerine etkisinin kablo uygulamalarında incelenmesi**

  Halil Can Uğraşkan (TR), Mesut Can, Fatma Sevde Duman, Hasret Anıl Bahçekapılı, Serkan Emik

- **Kükürt ve Fosfor Eş Katkılı Karbon Kuantum Nokta Sentezi ve Karakterizasyonu**

  Mütahire Tok, Çisem Kırbıyık Kurukavak (TR), Tuğbahan Yılmaz

- **Yeni hidroksikinolin ve sülfonik asit içeren Schiff baz temelli metal kompleksinin hazırlanması ve karakterizasyonu**

  Tenzile Alagöz, Ahmet Turgut Bilgiçli, Hayriye Genç Bilgiçli (TR)

- **Poliüretan Kaplamaların Reaksiyon Kinetiğinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile İzlenmesi**

  Seçil Ünlütürk (TR), Necati Güdümcüoğlu

- **REFRAKTER TUĞLA ÜRETİMİNDE KULLANILAN FENOLİK NOVOLAK REÇİNELERDE KALICI KARBON DEĞERİNİN ARTTIRILMASI**

  Havva Aslı Kakıcı, Nur Sarakurt, Özge Aksın Artok

- **Türkiye Kökenli Çörek Otu Tohumlarından Timokinon Eldesi, Saflaştırılması ve Enkapsilasyonunun İncelenmesi**

  Ezgi Ece Sancaktar, Banu Kocaağa, Melek Tüter (TR)

- **Tribütil Fosfat/Diizobütil Keton ile Sulu Çözeltilerden Protokateşik Asidin Reaktif Ekstraksiyonu**

  Esma Baykal (TR), Aslı Gök, Şah Ismail Kırbaşlar

- **Nikotinik Asitin Sulu Çözeltilerden Membran Fazda [BMIM][PF6] İçeren Sıvı Membranlarla Ayrılması**
  Nur Özparlak, Nilay Baylan, Süheyla Çehreli (TR)
- **BORİK ASİT KATKILI MERMER TOZU ATIKLARINDAN ANTİBAKTERİYEL BOYA ÜRETİMİ**
  Numan Yurtalan, Feza Geyikçi

Sözlü Bildiri - Assos Salonu (Reaksiyon Mühendisliği ve Katalizörler Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Şahika Sena BAYAZIT

- **Bor katkısı ile kobalt bazlı Fischer-Tropsch Sentezi katalizörlerinin sülfür zehirlenmesinin önlenmesi: Atomik ölçekte kavrayışlar**

  Ali Can Kızılkaya (TR)

- **Ni/CMK-3 Katalizörü Varlığında Oleik Asidin Pirolizi**

  Gülce Çakman (TR), Selim Ceylan, Fatma Suna Balcı

- **KARBONDİOKSİTİN METANA DÖNÜŞTÜRÜLMESİ İÇİN NİKEL İÇEREN ZSM-5, US-Y ve BETA ZEOLİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**
  Asena Kızıl (TR), Bahar Ipek Torun

Sözlü Bildiri - Behramkale Salonu (Sanayi ve Ar-Ge Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

- **TEKSTİL SEKTÖRÜNÜN ALTERNATİF OLARAK KULLANABİLECEĞİ MULTİFONKSİYONEL TEKSTİL BİTİM AJANIN ELDE EDİLMESİ**

  Erhan Deniz, Zeynep Ömeroğulları Başyiğit (TR), Ayşe Samast

- **Farklı oranlarda kullanılan yanma geciktirici malzemelerin etilen propilen dien (EPDM) ve etilen vinil asetat (EVM) üzerine etkilerinin incelenmesi**

  Ezgi Erbek Comez (TR), Selda Öztürk

- **Boya Sanayinde Kullanılan Farklı Yapılı Alkid Reçinelerin, Alifatik ve Aromatik Sertleştiricilerle Kürlenme Sonrası Yapı Fonksiyon İlişkisinin Analizi**

  Gülgizem Tuna (TR), Ece Özütatlı

- **Çeşitli elyaflardan elde edilen keçe kompozisyonları arasından optimum olanın bütünleşik AHP ve TOPSIS metoduyla belirlenmesi**
  Bilge Öztürk (TR), Murat Kağan Vatansevdi, Merve Çalışkan Akduman

Sözlü Bildiri - Bozcaada Salonu (Enerji Teknolojileri/Taşınım Olayları ve Ayırma İşlemleri Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Serkan EMİK

- **KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME (CVD) YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN TiO2/MoS2/WS2 BAZLI İNCE FİLMLERİN FOTOELEKROKİMYASAL HİDROJEN ÜRETİMİ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

  Özlem Uğuz Neli (TR), Atıf Koca

- **Elektrodepozisyon Yöntemi ile Hazırlanan İndirgenmiş Grafen Oksit/Kobalt Ftalosiyanin Kompozitinin Süperkapasitör Uygulamalarında Kullanılması**

  Özlem Budak (TR), Nazlı Farajzadeh, H. Yasemin Yenilmez, Zehra Altuntaş Bayır, Atıf Koca

- **Li-zengin NMC SENTEZİ VE Sn KATKILAMA İLE PİLİN DÖNGÜ KARARLILIĞININ ARTTIRILMASI**

  Ali Yalçın (TR), Muslum Demir, Mehmet Oğuz Güler, Mehmet Gönen, Mesut Akgün

- **Katalitik CO2 metanasyonunun makine öğrenmesi araçları kullanılarak incelenmesi**

  Beyza Yılmaz (TR), Burcu Oral, Ramazan Yıldırım

- **Limekuat Kabuklarının Ultrases-destekli Vakum Kurutma Yöntemi ile Kurutulması ve Kalite Özelliklerinin Değerlendirilmesi**
  Veranur Güngör (TR), Seray Pehlivan, Murat Özdemir

Sözlü Bildiri - Gelibolu Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi/Çevre Dostu Teknolojileri Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Emine Hilal MERT

- **CuO partiküllerinin yeşil sentez yöntemi ile üretimi ve fotokatalitik uygulamaları**

  Rıza Turgut Yaman, Bircan Haspulat Taymaz (TR), Handan Kamış

- **Karbon nanotüp takviyesinin fonksiyonel elastomerler içeren geri dönüştürülmüş poli(etilen tereftalat)/poli(etilen naftalat) (r-PET/PEN) karışımlarının özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi**

Sertan Yeşil (TR)

- **Farklı Dolguların Elektrostatik Toz Boyaların Reolojik Davranışlarına ve İlk Atım Verimliliği Üzerine Yaptığı Etkilerinin İncelenmesi**

Perihan Gündağ, Fatma Zeyrek, Kemal Cerit, Aslı Solmaz, Irem Zerey, Ismail Aydın (TR)

- **Epoksi Organik Kaplamada Karbon Yapılı Nanodolguların Korozyon ve Mekanik Test Performanslarının İncelenmesi**

Cemre Kocahakimoglu (TR)

- **ZnO Nanopartiküllerinin Yeşil Sentez Yöntemi ile Üretimi, Metilen Mavisi ve Klorazol Sarısı Boyalarının Fotokatalitik Gideriminde Kullanılması**

Aleyna Akıllı (TR), Bircan Haspulat Taymaz, Zuhal Aydoğan, Handan Kamış

- **Nanopartikül Katkılı Özel Tasarım Yara Örtüsü: Grafen Oksit ve Modifiye Grafen Oksit Katkılı Doğal Hidrojellerin Potansiyel Kullanımı**
  Ö. Zeynep Güner-Yılmaz (TR), Anıl Yılmaz, Karya Akbıyıkoğulları, Banu Kocaağa, Sara Hooshmand, Mohammed Ahmed Zabara, Alp Yürüm, Mustafa Kemal Bayazıt, Saime Batırel, Reha Yavuz, Nilgün Karatepe, F. Seniha Güner

Sözlü Bildiri - Gökçeada Salonu (Çevre Dostu Teknolojileri Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN

- **Fizikokimyasal Modifikasyon İşlemi Uygulanmış Uçucu Külün Adsorpsiyon Prosesi ile Sulu Çözeltilerden Katyonik Boya Giderim Performansının İncelenmesi**

Maha Abobakr Yahya Almezgagı (TR), Gülcihan Güzel Kaya, Hüseyin Deveci

- **Cu-Yüklü Zeolit Y ile Sıvılaştırılmış Petrol Gazından (LPG) Kükürtün Giderilmesi**

Betül Bulut (TR), Şerife Birgül Ersolmaz, Hüsnü Atakül

- **Yağlı atık suların koagülasyonla arıtımında etkin koagülantların araştırılması**

Beyzanur Oruç (TR), Neşe Öztürk

- **Borik asit katkılı mermer tozu atıklarından antibakteriyel boya üretimi**

Numan Yurtalan, Feza Geyikçi (TR)

- **Jeotermal Sulardan NMDG Fonksiyonel Grubu İçeren Selüloz Bazlı Adsorbent Varlığında Bor Giderimi**
  Ceren Orak (TR), Bekir Fırat Altınbaş, Aslı Yüksel Özşen

Sözlü Bildiri - İda Salonu (Biyoteknoloji Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ

- **JELATİN-BAZLI MİKROKÜRELERDE İLAÇ SALIMININ İNCELENMESİ**

Didem Aycan (TR), Inanç Gül, Valeria Yorulmaz, Neslihan Alemdar Yayla

- **Akustik Alan Etkisindeki Mikro Kabarcığın İlaç Hedeflemesi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi**

Ilke Kaykanat (TR), A. Kerem Uğuz

- **BERGAMOT VE ZENCEFİL ESANSİYEL YAĞLARININ ZEİN İLE ENKAPSÜLASYONU**

Cansu Nayır (TR), Yaşar Andelib Aydın

- **Epilepsi - Teşhis, Görüntüleme ve Tedavisinde Kullanılabilecek Peptitlerin Modellenmesi**

  Gülşah Gül (TR), Özge Şensoy, Sefer Baday, Sevgi Gülyüz, Özgür Yılmaz

- **TARÇIN ESANSİYEL YAĞININ KİTOSAN VE KİTOSAN/JELATİN İLE ENKAPSÜLASYONU**
  Rabia Turan (TR), Yaşar Andelib Aydın

Sözlü Bildiri - Kilitbahir Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Işıl ACAR

- **Sodyum Silikattan Reçine ile Kolloidal Silika Üretimi ve Proses Şartlarının Optimizasyonu**

  Buse Akkaya (TR), Jiyan Aslan, Rukiye Taşdemir, Ilker Erdem, Mehmet Gönen

- **Poli(Diizobütil Glikolid)-Bazlı Nanoteranostik Sistemler: Kanser Tedavisi ve Teşhisinde İlerlemenin Umut Verici Bir Yolu**

  Mehmet Onur Arıcan (TR), Tuğba Koldankaya, Gökhan Duruksu, Serap Mert, Hüri Aybüke Sezer, Ufuk Yıldız, Asgar Kayan, Olcay Mert

- **Selüloz Nanokristal Süspansiyonlarının Çapraz Akış Filtrasyonu ile Yüzeyde Biriktirilmesi ile Kolesterik Membran Hazırlanması**

  Berk Can Içten (TR), Pınar Zeynep Çulfaz Emecen, Emre Büküşoğlu

- **Tiyol ve Vinil Gruplarıyla Fonksiyonlandırılmış HNT Nanodolgusu içeren SBR Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu**

  Seda Bekin Açar (TR), Mehmet Atilla Taşdelen, Bağdagül Karaağaç

- **Yapay zeka yöntemleri ile polimerlerin ATR-FTIR spektrumlarındaki kimyasal yapı bozulma derecesinin tahmini**
  Ulaş Yurtsever (TR), Meral Yurtsever

Ara

Pazartesi, 04 Eylül / 15:40 - 16:00 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Sözlü Bildiri - Assos Salonu (Reaksiyon Mühendisliği ve Katalizörler Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ

- **Modifiye Edilmiş Zeolit-Y Varlığında Selülozun Katalitik Dönüşümü**

  Neslihan Uğur, H. Levent Hoşgün (TR), Ayşe Gül Türe, Emir Zafer Hoşgün, Berrin Bozan

- **Solventli Poliüretan Kaplamalarda Farklı Organometal Katalizörlerin Kürlenme Hızına ve Kuru Film Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi**

  Ece Özütatlı (TR)

- **Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi İçin Tarımsal Atıklardan Katalizör Sentezi**

  Petek Beceren (TR), Mine Özdemir

- **Amonyak Üretimi Proses İyileştirmesi: Azot Üretimi İçin Güneş Enerjisi Entegreli Kimyasal Döngü Hava Ayrımı**
  Yaşar Görkem Bak (TR), Deniz Üner

Sözlü Bildiri - Behramkale Salonu (Sanayi ve Ar-Ge Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

- **Çeşitli elyaflardan elde edilen keçe kompozisyonları arasından optimum olanın bütünleşik AHP ve TOPSIS metoduyla belirlenmesi**

  Bilge Öztürk (TR), Murat Kağan Vatansevdi, Merve Çalışkan Akduman

- **Katı yağlayıcılar ve nanoteknoloji kullanarak daha sürdürülebilir motor yağlarının geliştirilmesi**

  Sevda Şahan, Sena Ezgi Selçuk (TR)

- **Koko Yağ Asidi Esaslı Modifiye Alkit Reçine Sentezi ve Kaplamalarda Sararma Direncine Etkisinin İncelenmesi**

  Yakup Atıcı (TR), Ebru Ergüven, Ahmet Bertan Bulut

- **Empedans spektroskopisi kullanılarak solventsiz katı poliüretan kaplamaların su alımlarının incelenmesi**

  Zeynep Yılmazer (TR), Merve Demirkurt Akbal

- **PDMS İÇERİKLİ YALITKAN KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ**
  Nilay Gizli, Fatoş Koç (TR), Selay Sert Çok, Bora Devrim, Sertan Aksoy, Gamze Bilgin

Sözlü Bildiri - Bozcaada Salonu (Enerji Teknolojileri Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Sibel SARGUT

- **Gliserinden Elektrokimyasal Yeniden Yapılandırma Yöntemiyle Hidrojen Üretiminde Sistem İyileştirme Çalışmaları**

  Merve Gördesel Yıldız (TR), Duygu Uysal, Özkan Murat Doğan, Bekir Zühtü Uysal

- **FORMİK ASİT ÇÖZELTİSİNDEN ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

  Özgü Yörük (TR), Duygu Uysal, Özkan Murat Doğan, Bekir Zühtü Uysal

- **Görünür ışık altında Pt, Au ve Cu ile desteklenen indirgenmiş TiO2 üzerinde fotokatalitik gliserol reformasyonu**

  Pınar Özdemir (TR), Ramazan Yıldırım

- **Deneysel Olarak Test Edilmiş Yapay Sinir Ağları-Genetik Algoritma Hibrit Modeli Kullanarak Süperkapasitörlerde Kapasitans Optimizasyonu**

  Duygu Kaya (TR), Betul Uralcan

- **Jeotermal Enerji Kullanımının Geliştirilmesinde İnsansız Hava Araçları**
  Deniz Şanlıyüksel Yücel (TR), Mehmet Ali Yücel

Sözlü Bildiri - Gelibolu Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. İsmail AYDIN

- **Kombine Tedavide Kullanılmak Üzere Polimer/Lipit Temelli Anizotropik Mikro/Nano Yapıların Geliştirilmesi**

  Burcu Ökmen Altaş (TR), Gökçe Dicle Kalaycıoğlu, Nihal Aydoğan

- **Çok Tabakalı Filmlerin Kendi Kendini İyileştirme Davranışlarının LbL Kaplama Koşullarına ve İyileştirici Ajan Ortamına Bağlı Olarak Araştırılması**

Hacer Yeşim Cengiz (TR), Hüseyin Deligöz

- **Chrysin yüklü BSA nanopartiküllerin sentezi ve optimizasyon çalışmaları**

  Oğuz Yücel (TR), Eren Yıldırım, Serkan Emik, Gülten Gürdağ

- **Fonksiyonel LbL Filmlerin Tuz ve Çözücülere Karşı Uzun Süreli Tabaka Dayanımlarının ve Viskoelastik Özelliklerinin QCM-D Tekniğiyle İncelenmesi**
  Aleyna Nur Başey, Ayça Müftüler (TR), Fehime Nur Akyel, Yasemin Genç, Sevgi Kemeç, Hacer Yeşim Cengiz, Göknur Dönmez, Hüseyin Deligöz

Sözlü Bildiri - Gökçeada Salonu (Çevre Dostu Teknolojileri Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

- **Süperkapasitör Uygulamaları İçin Biyokütle Temelli Aktif Karbon Üretimi**

  Ece Inan (TR), Başar Çağlar

- **Ultrases Teknolojisi ile Yıkanan Kuru Kayısılarda SO2 Giderimi**

  Emre Yiğit (TR), Hüseyin Karakurt, Ahmet Baysar

- **Doğu Çınarı (Platanus orientalis) Ağaç Kabuğunun Ekstraksiyonunda Ultrases Teknolojisinin Kullanımı**

  Emre Yiğit (TR), Hüseyin Karakurt, Ahmet Baysar

- **Etil selüloz destekli montmorillonit kompozitinin organik boyar madde giderim etkinliğinin incelenmesi**

  Nergiz Kanmaz (TR), Pelin Demirçivi

- **KOLEMANİT KATKILI NAFİON MEMBRAN İLE BÖLÜNMÜŞ ELEKTROKİMYASAL HÜCREDE BDD ANOT KULLANILARAK FENOLÜN ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ**
  Sabri Kalkan (TR), Bahadır K. Körbahti

Sözlü Bildiri - İda Salonu (Biyoteknoloji Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Zümriye AKSU

- **Ballıbaba peroksidaz enziminin boyar madde renk giderim performansının araştırılması**

  E. Hande Alıcı (TR), Gülnur Arabacı

- **Sistematik Sanal Tarama Yaklaşımı ile E. coli Ribozom İnhibitörlerinin Belirlenmesi**

  Merve Yüce (TR), Aylin Sungur, Özge Kürkçüoğlu

- **Kendi Kendini İyileştiren Gelatin/Kappa-Karagenan Yapılı Hidrojeller ve Yara İyileşmesi Uygulamaları**

  Dilara Yılmaz Aykut (TR), Gülşah Torkay, Alper Kaşgöz, Su Ryon Shın, Ayça Bal Öztürk, Hüseyin Delıgoz

- **Tarçın yağı yüklü aljinat boncukların şişme ve salım özelliklerinin belirlenmesi**

  Ayça Bankoğlu, Birce Süzen, Ceren Kösen, Sıla Demir, Yasemin Kaptan (TR)

- **DRP1 proteinin esnekliğini göz önünde bulundurarak DRP1 inhibitör moleküllerin in-siliko taranması**
  Esra Bardakcı (TR), Şeyma Bulut, Ebru Hacıosmanoğlu Aldoğan, Gülden Budak, Muhammet Bektaş, Handan Akçakaya, Sefer Baday, Fulya Dal Yöntem

Sözlü Bildiri - Kilitbahir Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi/Enerji Teknolojileri Oturumu)

Pazartesi, 04 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Uğur CENGİZ

- **GIDA ATIĞI VE KÖMÜR TEMELLİ PİROLİZ SİSTEM KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

  Nurseli Görener Erdem (TR), Fatıma Büşra Aslan, Mehmet Melikoğlu

- **ZnO Katkısı ile Üretilen Grafen Esaslı Kükürt Kompozit Katotların Li-S Pillerde Uygulaması**

  Şeyma Dombaycıoğlu (TR), Hilal Günsel

- **PEM yakıt hücreleri için kompozit membranlar**

  Fahriye Dönmez Dayı (TR), Nezihe Ayas

- **İlaç adsorbanları olarak yeşil yöntemler ile modifiye edilmiş grafen oksit esaslı nanoyapraklar**

  Kibar Aras (TR), Elif Çalışkan Salihi, Sinem Ortaboy Sezer, Aida Talal, Rumeysa Tahta, Peri Uslu, Yeşim Müge Şahin

- **Kurkumin Yüklü PGLA-DSPE Nanopartiküllerinin Geliştirilmesi: Kanser Tedavisinde Potansiyel Bir İlaç Taşıma Sisteminin Moleküler Dinamik Simülasyonlarıyla Aydınlatılması**
  Feraye Hatice Canbaz (TR), Cem Oran, Fatmanur Babalı Balıbey, Fatameh Bahadori, Adem Tekin

Poster Bildiri

Pazartesi, 04 Eylül / 17:40 - 18:40 Poster Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

- **Yeni Bir Grafen Oksit Nanokompoziti Üretimi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Gideriminin İncelenmesi**

  Yaşar Karadal (TR), Arzu Yakar

- **Polilaktik Asit/Makroalg Biyokompozit Üretimi ve Karakterizasyonu**

  Ayşegül Aşkın, Duygu Çalışkan (TR), Ulvi Amirjanov

- **Gaz Difüzyon Elektrotu için Manganez-Demir-Nikel Oksit Katalizörünün Elektrokimyasal Sentezi**

  Gizem Cihanoğlu (TR), Iklime Kayhan, Rüya Opan, Özgenç Ebil

- **Yeni Nesil Enerji Depolama Sistemleri İçin Özgün Antrakinon Analoglarının Geliştirilmesi**

  Merve Süser, Yusuf Ikbal Aldemir (TR), Samet Serkan Şanlı, Nijat Aliyev, Funda Özkök, Nihal Onul, Sinem Ortaboy Sezer

- **Polidopamin kaplama yöntemiyle sentezlenen MOF'ların anyon değiştirici membranlara entegrasyonu**

  Eda Nur Dönmezler (TR), Ilayda Coşar, Aydın Cihanoğlu, Fatoş Çiğdem Kip, Enver Güler, Ali Tuncel, Nalan Kabay

- **Biyouyumlu ve Biyobozunur Janus Yapılı Hibrit Taşıyıcıların Tasarımı ve Karakterizasyonu**

Burcu Ökmen Altaş (TR), Furkan Kolay, Gökçe Dicle Kalaycıoğlu, Nihal Aydoğan

- **SÜPER EMİCİ POLİMER İLE HAZIRLANMIŞ ŞİŞEBİLEN POLİOLEFİN KARIŞIMLARININ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gizem Urtekin (TR), Kinyas Aydın, Mehmet Kodal, Güralp Özkoç

- **Asidik Koşullara Yüksek Duyarlılık Gösteren Ftalosiyaninler**

Hayriye Genç Bilgiçli (TR), Tenzile Alagöz, Ahmet Turgut Bilgiçli

- **CuO enkapsüle MWCNT ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot kullanılarak nitritin elektrokimyasal tayini**

Merve Okutan (TR), Filiz Boran, Erol Alver

- **BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN EKSTRÜZYON PROSESİ KULLANILARAK HİBRİT BİYONANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Behris Kılıç (TR), Mualla Öner

- **Cr (VI) Giderimi için Geliştirilen MIL-101/Karbon Kompozitlerin Adsorpsiyon Etkinliğinin İncelenmesi**

Gülsüm Özçelik, Ferda Civan Çavuşoğlu, Şahika Sena Bayazıt (TR)

- **ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP DESTEK ÜZERİNE DEMİR YÜKLENMİŞ NANOKATALİZÖRLER İLE MİKRODALGA ORTAMINDA AMONYAKTAN HİDROJEN ÜRETİMİ**

Cansu Altuntaş (TR), Dilek Varışlı

- **METANIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONUNDA ALÜMİNA DESTEKLİ Ni-LA KATALİZÖRLERİNİN AKTİVİTE TEST ÇALIŞMALARI**

Hale Akansu, Mert Yekta Doğan, Mohamad Samer Kansou (SY), Ayşe Sinem Meke, Mustafa Ateş, Zeynep Altındiş, Hüseyin Arbağ

- **NO Oksidasyonu ile Fotokatalitik Aktivite Ölçüm Yöntemlerinin Geliştirilmesi**

Zeynep Ece Akgül (TR), Selin Ernam, Deniz Üner

- **Nikotinik Asitin Sulu Çözeltilerden Reaktif Ekstraksiyonunda Siklopentil Metil Eter-Reaktan Sistemlerinin İncelenmesi**

Tural Hasanov, Nilay Baylan (TR), Süheyla Çehreli

- **BENZOİK ASİTİN REAKTİF EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE SULU ÇÖZELTİLERİNDEN AYRILMASI**

Aylin Doğan (TR), Hasan Erkmen, Özge Demir, Aslı Gök, Şah Ismail Kırbaşlar

Kokteyl

Pazartesi, 04 Eylül / 18:40 - 21:00 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: ÇOMÜ Kampüs Lokantası Terası

Davetli Konuşmacı - Prof. Dr. Deniz ÜNER (Orta Doğu Teknik Üniversitesi)

Salı, 05 Eylül / 09:00 - 09:45 Davetli Konuşmacı Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Karbon ayak izi düşük bir uygarlığa doğru: Fotokataliz, fotosentez ve yapay fotosentez

Davetli Konuşmacı - Dr. Yük. Kimya Müh. Orhan YILMAZ (Zorlu Maden Grup Başkanı)

Salı, 05 Eylül / 09:45 - 10:30 Davetli Konuşmacı Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Sanayide Kimya Mühendislerinin Yeri ve Önemi

Ara

Salı, 05 Eylül / 10:30 - 10:50 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Sözlü Bildiri - Assos Salonu (Reaksiyon Mühendisliği ve Katalizörler Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Sıdıka POLAT ÇAKIR

- **Kristal Yapının CoCuCrNiAl Katyonlu Yüksek Entropili Oksitlerin Elektrokimyasal Performansına Etkisi**

  Ali Burçay Coşkuner (TR), Tuncay Erdil, Çiğdem Toparlı

- **FOTOKATALİTİK YÖNTEM İLE PROPİLPARABEN'İN METAL OKSİT KATALİZÖRLER VARLIĞINDA ATIKSULARDAN GİDERİMİ**

  Dilek Küçüklü (TR), Gülin Selda Pozan Soylu, Derman Akşit

- **Mezogözenekli destek malzemelerinin hidrojen verimi üzerindeki etkisi ve süreç yoğunlaştırma çalışmaları**

  Merve Sarıyer (TR), Naime Aslı Sezgi, Timur Doğu

- **Gözenekli Malzeme Karakterizasyonu için Alternatif Bir Yöntem Olarak NMR Spektroskopisi: Çeltik Kabuğu Külü Yapısal Karakterizasyonu**

  Oğuzhan Coşğun (TR), Deniz Üner

- **Termodinamik Sınır Üzeri Amonyak Sentezi için Yoğunlaştırılmış Reaktör Tasarım Stratejileri**
  Irem Taşpınar (TR), Beyza Köftecioğlu, Emre Küçük, Ahmet Kerim Avcı

Sözlü Bildiri - Behramkale Salonu (Prof. Dr. Sümer M. Peker Özel Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Şerife Şeref HELVACI ve Dr. Öğretim Üyesi Berrin İKİZLER

- **Sabitlenmiş Katalizörler Kullanarak Sürekli Akış Altında Çalışan Bir Fotokatalitik Reaktör Sisteminin Geliştirilmesi**

  Berrin Ikizler (TR), Mevlüde Sümer Peker

- **Güneş enerjisinin kimyasal bağlarda depolanması: Fotokataliz, fotosentez ve yapay fotosentez**

  Deniz Üner (TR)

- **Moleküler özelliklerden yapay öğrenme ile yeni malzeme keşfi**
  Ramazan Yıldırım (TR)

Sözlü Bildiri - Bozcaada Salonu (Enerji Teknolojileri Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Dilek ÖZMEN

- **Lityum-Sülfür Pillerin Hız Performansını Artıran MOF/Grafen Nanoplatelet Kompozitler**

  Ayşegül Kılıç (TR), Şahika Sena Bayazıt, Damla Eroğlu Pala

- **Benzimidazol halkası ve karbon nanotüplerle iletken polimer esaslı politiyofen elektrot malzemelerinin enerji depolama özelliklerinin geliştirilmesi**

  Sibel Yazar Aydoğan (TR)

- **Düşük karbon sayılı karboksilik asitlerin iletken polimerin morfolojisine ve enerji depolama özelliklerine etkisi**

  Melih Beşir Arvas (TR)

- **Farklı Elektrolit Sistemlerinde Elektrolit-Sülfür (E/S) Oranının Lityum-Sülfür Batarya Performansına Etkisini Tahmin Eden Sıfır- ve Tek-Boyutlu Elektrokimyasal Modellerin Geliştirilmesi**

  Ayça Fırtın (TR), Kağan Yüksel, Elena V. Karaseva, Elena V. Kuzmina, Vladimir S. Kolosnitsyn, Damla Eroğlu Pala

- **Elektrolit Özelliklerinin Lityum-Sülfür Batarya Performansına Etkisinin Deneysel Karakterizasyonu**
  Kağan Yüksel (TR), Ayça Fırtın, Elena V. Karaseva, Elena V. Kuzmina, Vladimir S. Kolosnitsyn, Damla Eroğlu Pala

Sözlü Bildiri - Gelibolu Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL

- **Karbon elyaf takviyeli PA11/PLA kompozitlerinin ısıl, elektriksel ve elektromanyetik dalga kalkanlama performanslarının değerlendirilmesi**

  Bedriye Üçpınar Durmaz (TR), Ayşe Aytaç

- **Ti3C2Tx Mxene Filmlerin Üretimi ve Fotokatalitik Uygulamaları**

  Halime Ak (TR), Ayşenur Özler, Aleyna Akıllı, Bircan Haspulat Taymaz, Volkan Eskizeybek, Handan Kamış

- **Manyetik Co3O4 Nanopartiküllerinin Yeşil Sentez Yöntemi İle Üretimi**

  Ayşenur Özler (TR), Aleyna Akıllı, Ahmet Hancı, Bircan Haspulat Taymaz, Handan Kamış

- **BOYA KATKILI POLİMER FİLMLERİN ÜRETİMİ**

  Deniz Uygunöz (TR), Bilgesu Kaymak Sezer, Melike Öz, Enis Muhammet Gül, Emek Möröydor Derun

- **Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği ile Poli(akrilik asit) Nano kaplamalar**

  Kurtuluş Yılmaz (TR), Meryem Coplan, Mehmet Gürsoy, Mustafa Karaman

- **Polielektrolitlerin Molekül Ağırlığı ve Harman Oranının Çok Tabakalı Filmlerin Gelişimine Etkisinin QCM-D Tekniğiyle Takibi**
  Dilara Yılmaz Aykut (TR), Öznur Yolaçan, Hüseyin Delıgoz

Sözlü Bildiri - Gökçeada Salonu (Çevre Dostu Teknolojileri Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Neşe Öztürk

- **YÜKSEK BASINÇ (YÜKSEK SICAKLIK) KOŞULLARINDA RADİKALİK POLİMERİZASYON**

  Yurdanur Türker (TR), Pınar Kasaplar Özkal, Ümit Biryiğit, Murat Gaffaroğulları

- **Hurda Cam Atığı İçeren Kitosan Kompozit Parçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Ortamdan Kongo Kırmızısı Boyar Madde Uzaklaştırma Kapasitelerinin Belirlenmesi**

  Elif Can Aydoğdumu (TR), Deniz Akın Şahbaz

- **Endüstriyel Atıkların Birlikte Pirolizi Yoluyla Manyetik Adsorban Üretimi, Karakterizasyonu ve Giderme Çalışmaları**
  Semanur Sağlam (TR), Feride N. Türk, Hasan Arslanoğlu

Sözlü Bildiri - İda Salonu (Biyoteknoloji Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Yavuz Emre ARSLAN

- **FARKLI BİTKİ EKSTRATLARI KULLANILARAK ELDE EDİLEN GÜMÜŞ NANOPARÇACIKLARIN ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

  Hanife Sükeyne Erdoğan, Elçin Yılmaz (TR)

- **Boya Endüstrisinde Mikrobiyal Riskler ve Jotun Mikrobiyal Mükemmeliyet Yaklaşımı**

  Aslıhan Demirkılıç, Tayfun Şener, Ümran Emur, Ömer Aykan (TR), Fatma Zeyrek, Ahmet Katı

- **POLİ(β-AMİNO ESTER) ESASLI NANOPARTİKÜLLERİN GEN TAŞIYICI SİSTEM OLARAK TRANSGENEZİSDEKİ ETKİNLİĞİ**

  Aslı Özçelik, Kevser Bal, Kamber Demir, Mehmet Koray Gök (TR), Serhat Pabuccuoğlu, Saadet Özgümüş

- **Grafen Oksit ile Modifiye Edilmiş Keratin/Silika/Bor Hibrit Kserojellerin Üretimi ve Sensör Alt Taşı Olarak Etkinliğinin Değerlendirilmesi**
  Tuğba Sezgin Arslan (TR), Emel Emregül

Sözlü Bildiri - Kilitbahir Salonu (Enerji Teknolojileri Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Berçem KIRAN YILDIRIM

- **TiO2 Kaplama Hızının Organik Güneş Hücrelerinde Verim Üzerine Etkisi**

  Semih Yurtdaş (TR)

- **Katı oksit yakıt hücreleri için Gd ve Nd çift katkılı serya elektrolitlerin (Gd0.1NdxCe0.9-xO1.9-x/2 x=0.05, 0.1, 0.15) farklı hidroliz oranları kullanılarak poliol yöntemiyle sentezlenmesi.**

  Dilara Güçtaş (TR), Tuba Gürkaynak Altınçekiç, Vedat Sarıboğa, Aliye Arabacı, M.a.faruk Öksüzömer

- **Foto(elektro)katalitik hidrojen üretiminin makine öğrenmesiyle analizi**

  Burcu Oral (TR), Dilara Saadetnejad, Elif Can Özcan, Ramazan Yıldırım

- **PROPİYONİK ASİTİN OKSİDATİF SU BUHARI REFORMLAMA PROSESİNİN GIBBS SERBEST ENERJİ MİNİMİZASYON YÖNTEMİ İLE TERMODİNAMİK ANALİZİ**

  Aybüge Pelin Öztürk, Melek Tüter, Şeyma Özkara-Aydınoğlu (TR)

- **Hava Boşluğunun İzoleli Esnek Hava Kanallarının Isıl Direncine Etkisi**
  Irem Şenel (TR), Duygu Uysal

Poster Bildiri

Salı, 05 Eylül / 11:30 - 12:30 Poster Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

- **Yara Örtüsü Uygulamaları İçin Modifiye Aljinat/Jelatin/Hyaluronik Asit Temelli Hidrojellerin Sentezi ve Karakterizasyonu**

  Gülhanım Hansu, Emel Tamahkar, Bengi Özkahraman (TR)

- **Rezidü Etkileşim Ağları Kullanarak S. aureus GAPDH Enziminde Potansiyel Allosterik İletişim Yollarının Araştırılması**

  Ö. Zeynep Güner-Yılmaz (TR), Ebru Demet Akten, Özge Kürkçüoğlu

- **Kanser Tedavisinde Kullanılmak Üzere İyonik Şiddete Duyarlı Biyomalzeme Üretimi**

  Nihat Gülçelik, Kadriye Nur Çifci (TR), Neslihan Alemdar Yayla

- **BİYO–ESASLI REÇİNELERİN FOTO-KÜRLENME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

  Levent Babayiğit (TR), Semiha Eral, Cemil Dızman

- **ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİĞE SAHİP ÇEVRE DOSTU FİTİK ASİT ESASLI ORGANİK – İNORGANİK HİBRİT KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

  Semiha Eral (TR), Levent Babayiğit, Nilhan Kayaman Apohan, Cemil Dızman

- **SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİ GİDERİMİNDE BARBUNYA KABUKLARINDAN ÜRETİLMİŞ AKTİF KARBONUN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

  Cüneyt Derici, Uğur Selengil (TR)

- **Fajosit veya Grafen Oksit Katkılı Arjinin Yüklü Hidrojeller**

  Karya Akbıyıkoğulları (TR), Banu Kocaağa, F. Seniha Güner

- **Bor Karbon Nitrür Adsorban Sentezi**

  Sibel Şentürk (TR), Hale Gürbüz

- **Kanola Yağı Bazlı Epokside Alkid Reçine Harmanlarının Hazırlanması**

  Buse Çetin (TR), Eren Yıldırım, Oğuz Yücel, Tuğba Erol, Serkan Emik, Tülin Banu Iyim, Işıl Acar

- **Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Elde Edilen Koruyucu Epoksi Kopolimerin Optik Yüzeylerdeki Geçirgenlik Davranışı Üzerindeki Etkileri**

  Gizem Cihanoğlu (TR), Merve Karabıyık, Özgenç Ebil

- **Operando ^{1}H NMR ile Fotokatalitik Metanol Reformlanmasının İzlenmesi**

  Elif Ferligül, Deniz Üner (TR)

- **N-Arilhidrazon Fosfonatların Nitril İmin (NI) Türevlerine Nükleofilik Trialkilfosfit Katılması Yöntemiyle Sentezlenmesi**

  Sıdıka Polat Çakır (TR), Aleyna Özdemir, Göktuğ Başarmak

- **FOTOKROMİZM ÖZELLİĞİ OLMAYAN REAKTİF SARI RENKLİ BOYALARIN KOMBİNASYON RENKLERDEKİ HASLIKLARININ İNCELENMESİ**

  Ayşe Betül Akıncı (TR), Zeynep Nihan Kır, Ayşe Martin

- **KATAFOREZ KAPLAMADA KUMLAMA PROSESİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

  Ipek Şahin (TR)

- **Akışkan Transfer Sistemlerindeki EPDM ve TPV Hortum Kıyaslaması**

  Hande Bek (TR)

- **Endüstriyel Mikrodalga Fırınlarda Havalandırma Kanal Geometrisinin Elektromanyetik Bastırıma ve Basınç Kaybına Olan Etkisinin İncelenmesi**

  Alper Keleşoğlu (TR)

- **POLİÜRETAN REAKSİYONLARI VE ÜRÜN GRUPLARINA GENEL BAKIŞ**

  Gülistan Kaplan (TR)

- **Açık Hava, Su ve Toprak Ortamlarına Bırakılan Polistiren Plastik Malzemelerin Eskimesinin İzlenmesi ve Karşılaştırılması**
  Meral Yurtsever (TR), Ulaş Yurtsever
- **Deniz Suyundan Gemi Kökenli Petrol Kirliliğinin Silika Aerojel ile Giderilmesi**

  Noor Khader Hussain Hussain (TR), Didem Saloğlu Dertli, Ahmet Alper Aydın

Öğle Arası

Salı, 05 Eylül / 12:30 - 14:00 Öğle Arası

Sözlü Bildiri - Assos Salonu (Reaksiyon Mühendisliği ve Katalizörler/Proses Modelleme, Tasarım ve Optimizasyon Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Şeyma ÖZKARA AYDINOĞLU

- **Isı Değiştirici Tasarımlarında Bilgisayar Teknolojisinin Etkisi**

  Celil Elitaş (TR), Arzu Sinem Satılmış

- **ETİL LEVULİNAT ÜRETİM SÜRECİNİN İKİ REAKTİF DİSTİLASYON KOLONU KULLANARAK ENERJİ VERİMLİ TASARIMI**

  Aslıhan Balkan (TR), Devrim Kaymak

- **AKIŞKAN YATAK GAZLAŞTIRICIDA HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ORCUTT MODELİ İLE SU GAZI REAKSİYONU DÖNÜŞÜMÜNÜN MODELLENMESİ**
  Hazal Öztan (TR), Duygu Uysal, Özkan Murat Doğan, Bekir Zühtü Uysal

Sözlü Bildiri - Behramkale Salonu (Prof. Dr. Sümer M. Peker Özel Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Deniz ÜNER

- **Yer elmasının AlCl3 ve Al2(SO4)3 katalizörleri varlığında katalitik hidrotermal bozunması**

  Nihal Cengiz (TR), Levent Ballice

- **Anyon değiştirici membranların organik ve biyolojik kirlenme davranışlarının incelenmesi**

  Aydın Cihanoğlu (TR), Enver Güler, Nalan Kabay

- **KARİDES VE YENGEÇ KABUKLARINDAN SENTEZLENEN KİTOSANIN ÇEŞİTLİ TOKSİK METAL İYONLARININ ADSORPSİYON PERFORMANSI**

  Etkinnur Çelik, Zehra Özden Özyalçın, Azmi Seyhun Kıpçak (TR)

- **ALTIN ÇİLEK MEYVESİNİN KURUTULMASINDA ULTRASONİK ÖN İŞLEMLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

  Zeyd Emin Taşçı, Ekin Kıpçak (TR)

- **TİTAN BAZLI METAL AĞ YAPILARIN (Ti-MOF) SENTEZİ VE ATIK GİDERİMİNDEKİ ETKİNLİKLERİ**

Gonca Mutlucan, H. Banu Yener, Seher Fehime Çakıcıoğlu Özkan (TR), Şerife Şeref Helvacı

- **Sodyum Karboksimetil Selüloz Çözeltilerinin Reolojik Özellikleri: Konsantrasyonun Etkisi**
  Elif Toprak (TR), Berrin Ikizler

Sözlü Bildiri - Bozcaada Salonu (Enerji Teknolojileri Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

- **PEM YAKIT PİLLERİNDE KULLANILMAK ÜZERE LUDOX KATKILI SPEEK-PVA KARIŞIM MEMBRANLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**

  Yavuz Yağızatlı (TR), Berdan Ulaş, Alpay Şahin, Irfan Ar

- **Yapay öğrenme yöntemleriyle karbondioksitin perovskit fotokatalizörleri üzerinde indirgenmesinin analizi**

  Irem Gülçin Zırhlıoğlu (TR), Ramazan Yıldırım

- **MOF tabanlı fotokatalizörler üzerinde karbondioksit indirgenmesinin makine öğrenmesi ile analizi**

  Simay Özsoysal (TR), Ramazan Yıldırım

- **Cs2AgBiBr6 partiküllerinin yaş kimyasal yöntem ile sentezi ve perovskit güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanımı**
  Arzu Öcebe (TR), Hüseyin Deveci, Ismail Cihan Kaya

Sözlü Bildiri - Gelibolu Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Nezihe AYAS

- **YENİ NESİL NANOPARÇACIKLAR İLE UYUMLAŞTIRILMIŞ PA6/TPE HARMANLARININ TEKRARLI EKSTRÜZYON SONRASI MEKANİK, REOLOJİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

  Rumeysa Yıldırım (TR), Güralp Özkoç, Olcay Mert, Mehmet Kodal

- **BSA ile Kaplanmış h-BN Nanopartikülleri: Kanser Tedavisinde Potansiyel Bir Taşıyıcı Sistem**

  Karya Akbıyıkoğulları (TR), Ö. Zeynep Güner-Yılmaz, Hülya Yılmaz, F. Seniha Güner

- **DEĞİŞEN SÜPER EMİCİ POLİMER KONSANTRASYONU İLE POLİOLEFİN TEMELLİ KARIŞIMLARIN İŞLENEBİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

  Gizem Urtekin (TR), Kinyas Aydın, Mehmet Kodal, Güralp Özkoç

- **Yalıtım Malzemesi Olarak Kalsiyum Silikat Yapıların Hidrotermal Yöntemle Sentezi ve Su/Katı Oranının Yapısal Özellikleri Üzerine Etkisi**
  Gülce Açıl (TR), Fatma Suna Balcı, Hanifi Çinici

Sözlü Bildiri - Gökçeada Salonu (Çevre Dostu Teknolojileri Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Didem SALOĞLU DERTLİ

- **ATIK ELMA VE PORTAKAL KABUKLARININ ÇEVRE DOSTU ALTERNATİF DERİ BENZERİ MALZEME ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

  Bürge Köse, Deniz Uygunöz (TR), Emek Möröydor Derun, Nurcan Tuğrul

- **Kitosan-Bentonit Makroküreleri̇n Gübre Salım Özelli̇klerinin Değerlendi̇ri̇lmesi**

Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu, Müjgan Okur, Birsen Temuçin, Selin Meliha Şen (TR), Esra Şahbaz, Şule Eroğlu, Zeynep Sıla Akın

- **HİBRİT ALÜMİNYUM-DEMİR ELEKTROTLAR KULLANILARAK TETRASİKLİN ANTİBİYOTİĞİNİN ELEKTROKOAGÜLASYON İLE GİDERİMİNDE ELEKTROLİT TİPİNİN ETKİSİ**
  Meltem Göktaş (TR), Bahadır K. Körbahti

Sözlü Bildiri - İda Salonu (Biyoteknoloji Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Neslihan ALEMDAR YAYLA

- **Çeşitli Biyolojik Uygulamalar için Özel Modifikasyonlu Oligonükleotitlerin Kimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu**

  Zeynep Kanlıdere (TR)

- **Fitokimyasalların Pankreas Kanseri Üzerindeki Etkilerinin İstatistiksel İncelemesi**

  Destina Ekingen Genç (TR), Özlem Özbek, Burcu Oral, Ramazan Yıldırım, Nazar Ileri Ercan

- **Omurilik Yaralanmalarının Tedavisinde Kullanılmak Üzere Kendi Kendini Onarabilen, Enjekte Edilebilir ve İletken Özellikte Hidrojel Temelli Doku İskelelerinin Geliştirilmesi ve Nöral Doku Mühendisliği için Potansiyellerinin Araştırılması**

  Gülşah Torkay (TR), Selahattin Barış Çay, Banu Kocaağa, Nahid Aghabalapoor Keshtıban, Nisa Nur Turan, Ali Gelir, F. Seniha Güner, Ayça Bal Öztürk

- **Polilaktik asit (PLA)/ üzüm çekirdeği yağı kullanılarak kompozit film eldesi ve antimikrobiyol özelliklerinin incelenmesi**

  Özlem Ateş Duru (TR)

- **Antibakteriyel Özellikte İpek Fibroin Temelli Doku Yapıştırıcıları ve Oküler Uygulamaları**
  Şevval Melis Özyürek (TR), Emine Alarçin, Erkan Rayaman, Ayça Bal Öztürk

Sözlü Bildiri - Kilitbahir Salonu (Reaksiyon Mühendisliği ve Katalizörler/Taşınım Olayları ve Ayırma İşlemleri Oturumu)

Salı, 05 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Hasan ARSLANOĞLU

- **Bor Nitrür Kuantum Parçacıkları ile Perovskit Katalizörlerin Optik, Elektrokimyasal ve Fotokatalitik Özelliklerinin İyileştirilmesi**

  Esra Bilgin Şimşek (TR)

- **Metanın Metanole Bakır-Zeolitlerle Doğrudan Çevirimi**

  Azad Yılmaz (TR), Bahar Ipek Torun

- **Ni/Al_2O_3 katalizörü örneğinde metal-destek malzemesi etkileşimlerinin düzenlenmesi yoluyla metal dispersiyonunu arttırma stratejisi**

  Enes Emre Taş (TR), Burcu Selen Çağlayan, Ahmet Erhan Aksoylu

- **Selüloz membranlarda çözücü geçişinin kütle transfer modelleri ile ilişkili incelenmesi**

  Ilker Kaygusuz (TR), Pınar Zeynep Çulfaz Emecen

- **Mikrokanallarda İki Fazlı Akışlarda Arayüzey Kararsızlığı**

  Yiğit Ağanoğlu (TR), A. Kerem Uğuz

- **Sulu çözeltilerden formik asitin geri kazanımında 4-metil-2-pentanol ve tridodesilamin kullanımı: Farklı ekstraksiyon yöntemlerinin karşılaştırılması**
  Ayşe Zeynep Gürlevük, Sezin Bekri Dede (TR), Dilek Özmen

Ara

Salı, 05 Eylül / 15:40 - 16:00 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

European Federation of Chemical Engineering(EFCE) Oturumu

Salı, 05 Eylül / 16:00 - 18:00 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Ara

Salı, 05 Eylül / 18:00 - 18:20 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Bölüm Başkanları Toplantısı

Salı, 05 Eylül / 18:20 - 19:20 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Poster Bildiri

Salı, 05 Eylül / 18:20 - 19:20 Poster Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

- **MİKRODALGA IŞINIM YÖNTEMİNİN JEOTERMAL SUDA BOR GİDERİMİ ÜZERİNE UYGULAMASI**

  Mehmet Oğuzhan Şahin, Burcu Tan (TR), Deniz Şanlıyüksel Yücel, Tijen Ennil Bektaş

- **AKRİLİK AŞILANMIŞ KLORLU POLİOLEFİNLER VE KAPLAMA UYGULAMALARI**

  Recep Furkan Turan (TR), Levent Babayiğit, Cemil Dızman

- **Perovskit Kuantum Noktaların Sentezi ve Karakterizasyonu**

  Mütahire Tok (TR), Çisem Kırbıyık Kurukavak, Tuğbahan Yılmaz, Mahmut Kuş

- **KONTROLLÜ AKTİF MOLEKÜL SALIMI YAPABİLEN ZIF-8 NANOPARTİKÜLÜ KATKILI PEKTİN HİDROJEL**

  Hatice Yolaçan, Ece Karakaş (TR), Elifnur Kaçan, Karya Akbıyıkoğulları, Ö. Zeynep Güner-Yılmaz, Anıl Yılmaz, Mehran Aliari, Banu Kocaağa, Ahmet Sirkecioğlu, F. Seniha Güner

- **Katı Roket Yakıtları için Aktif Katalizörlerin Geliştirilmesi**

  Selin Süvari, Özben Yıldız Akın (TR), Zeynep Burcu Acar, Vedat Sarıboğa, Hasan Özdemir, Mehmet Ali Faruk Öksüzömer

- **Doğal Yağ Kullanılarak Poliüretan Kaplama İçin Polyester Poliollerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu**

  Yunus Büyükkapancı (TR)

- **Modifiye Doğal Zeolit (Klinoptilolit) Kullanılarak Heterojen Katalizörlerin Hazırlanması ve Sodyum Borhidrürün Katalitik Hidroliz Tepkimesinden Hidrojen Üretimi**

  Gülbahar Görmüş (TR), Savaş Gürdal

- **IPDI prepolimer sentezinde serbest izosiyanat oranının düşürülmesine yönelik boya ve reçine tasarımı**

  Özgür Şen (TR)

- **Hidrofobik Akrilik Quartzene Dispersiyon ve Karakterizasyonu**

  Beyhan Erdoğan (TR)

- **MİKROEMÜLSİYON YÖNTEMİ İLE NANE YAĞI İÇEREN MİKROKAPSÜLLERİN ÜRETİMİ VE FARKLI APLİKASYON YÖNTEMLERİ KULLANILARAK TEKSTİL ÜRÜNLERİNE AKTARILMASI**

  Perinur Koptur Tasan (TR), Necip Atar, Mustafa Çörekcioğlu

- **EPOKSİ ASTAR KAPLAMALARDAKİ DOLGU MALZEMELERİNİN KOROZYON DİRENCİ PERFORMANSINA ETKİSİNİN İMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

  Şinasi Bayata (TR), Merve Demirkurt Akbal

- **Çamaşır Makinesi Kapağında Sterilizasyon Uygulaması**

  Hakan Özdeniz (TR), Simge Öztürk, Rüstem Aşık

- **Ev Tipi Bir Fırında Sterilizasyon ve Koku Giderme Uygulaması**

  Hakan Özdeniz (TR), Rüstem Aşık, Simge Öztürk

- **Yapışmaz Hijyen Kaplama Çözümleri: Daha Temiz Pişirme Gereçleri Yüzeyleri İçin Antimikrobiyal Floropolimer Kaplamalar**

  Jabir Ismaeili (TR), Murat Önergör

- **POLİÜRETAN KÖPÜK SİSTEMLERİNDE HÜCRE YAPILARI VE HÜCRE AÇICILARININ ÖNEMİ**

  Gülistan Kaplan (TR)

- **Tıbbi ve Aromatik Bir Bitkinin (Sinir Otu) Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Fenol İçeriğinin Belirlenmesi**
  Tuğba Başaran (TR), Tijen Ennil Bektaş

Davetli Konuşmacı - Prof. Dr. H.Yıldırım ERBİL (Gebze Teknik Üniversitesi Emekli Öğretim Üyesi)

Çarşamba, 06 Eylül / 09:00 - 09:45 Davetli Konuşmacı Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Süperhidrofobik Yüzeyler Üzerinde Çözelti Damlası Buharlaşmasının Bazı Pratik Uygulamaları

Davetli Konuşmacı - Yük. Kimya Müh. İsmail CEYLAN (Yıldırım Holding Soda Külü ve Türevleri Grubu CEO)

Çarşamba, 06 Eylül / 09:45 - 10:30 Davetli Konuşmacı Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Solvay Prosesi ile Sodyum Karbonat Üretiminde Çevresel Sorunlara Çözüm Önerileri

Ara

Çarşamba, 06 Eylül / 10:30 - 10:50 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Sözlü Bildiri - Assos Salonu (Sanayi ve Ar-Ge/Taşınım Olayları ve Ayırma İşlemleri Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Tijen Ennil BEKTAŞ

- **Yakıt Tankları İçin Gelişmiş Sızıntı Tespit Modeli**

  Ayşe Nur Dalman, Murat Oluş Özbek (TR)

- **Yağlı Tufalın Ekstraksiyon Yöntemiyle Geri Kazanılması.**

  Recep Sarı (TR)

- **Saç bakımı için ileri dönüşüm konseptiyle geliştirilmiş lipozomal kozmetik etken maddesi: TRI-MEA™**

  Pınar Karacabey (TR), Rükan Genç Altürk

- **KARIŞTIRMANIN ZIF-L MORFOLOJİSİ ÜZERİNDE ETKİSİ**

  Sare Şeyma Akkol (TR), Halil Kalıpçılar, Levent Yılmaz

- **Seyreltik Sera Gazlarının Ayrımı için MOF Dolgulu Hibrid Adsorbanların Geliştirilmesidir**
  Toprak Çağlar (TR), Levent Yılmaz, Halil Kalıpçılar

Sözlü Bildiri - Behramkale Salonu (Prof. Dr. Sümer M. Peker Özel Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Fehime ÇAKICIOĞLU ÖZKAN

- **Oksitetrasiklin içeren atık suyun heterojen foto-Fenton benzeri bozunması**

  Ceren Orak (TR), Gülin Ersöz

- **Aluminyum/Pet Blister Ambalaj yapısında Mürekkebin Pet Malzemeye geçmesini Önleyen ve Gıdaya Direk Temasa Uygun Termo Lak Tasarımı**

  Gizem Ordamlı Topçuoğlu (TR), Canan Uraz

- **METİL İKAMELİ SİLİKA KSEROJELLERİN ANTİBAKTERİYELLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

  Selay Sert Çok (TR), Fatoş Koç, Nilay Gizli

- **Kalsine Edilmiş Midye Kabuğu İçeren g-C3N4/MOF Kompozit Fotokatalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Aktivitelerinin Diuron'un Fotokatalitik Oksidasyonunda Test Edilmesi**

  Nazire Merve Akbaş Güney (TR), Meral Dükkancı

- **Polimer Katkısı ile Düşük Yansıtıcılığa Sahip Silika Kaplamaların Üretimi**
  Melike Ceren Cömert (TR), Berrin Ikizler

Sözlü Bildiri - Bozcaada Salonu (Çevre Dostu Teknolojileri/Kimya Mühendisliği ve Eğitimindeki Gelişmeler/Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi/Reaksiyon Mühendisliği ve Katalizörler Otur

Çarşamba, 06 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Melisa LALİKOĞLU

- **Sentetik boyar maddelerin elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı**

  Şule Camcıoğlu (TR)

- **Kutup Buzullarında Kimyasal Analizler**

  Gamze Neşe Özcan (TR), Elif Genceli Güner

- **Dielektrik Bariyer Deşarj (DBD) Plazma İşlemi Uygulanmış Gıda Ambalajlarının Yapısal, Mekanik ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi**

  Huriye Ceren Kurçin (TR), Gurbuz Gunes, F. Seniha Güner

- **Yeni Nesil Epoksi Reçineli Karbon Fiber Takviyeli Kompozit Malzemelerde Kürlenme Derecesinin Malzemelerin Mekanik Performansına Etkisi**

  Ayça Özkan Keleş (TR)

- **OLEİK ASİTTEN BİYODİZEL ÜRETİMİNİN KESİKLİ REAKTÖRDE OPTİMİZASYONU**
  Seniyecan Kahraman, Seda Bardakçı (TR), Filiz Uğur Nigiz, Hanife Erden

Sözlü Bildiri - Gelibolu Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Elif ÖZEN CANSOY

- **İlaç Salım Sistemleri için PEG Bazlı Poli(Alkil Sübstitüye Glikolid) Yıldız Kopolimerlerinin Sentezi**

  Olcay Mert (TR), Duygu Çetin, Sezer Karaşahin, Gökhan Duruksu, Serap Mert, Yusufhan Yazır

- **İç Ortam Havasından Uçucu Organik Bileşiklerin Giderilmesinde Polimerik Kompozit Nanoliflerin Kullanımı**

  Esra Büyükada, Elifnur Gezmiş Yavuz, Dila Aydın Aytekin, Derya Köseoğlu Imer, C. Elif Özen Cansoy (TR)

- **Kaygan Sıvı Emdirilmiş Grafen Yüzeylerin (SLIGS) Üretimi ve Kaygan Yüzey performanslarının Belirlenmesi**

  Nevin Atalay Gengec (TR), Ibrahim Fırat Balkaya, Deniz Emre, Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin, Numan Akdoğan

- **Hidrojel Bazlı Yara Örtülerinde Bitkisel Ekstrakt Takviyelerin Antibakteriyel Etkisi**

  Sena Demir, Nazlı Aysel Yıldız, Nisa Sipahi, Pınar Ağyar Yoldaş, Ikrime Orkan Uçar (TR)

- **Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Su İtici/Yağ Çekici Kompozit Sünger Malzeme Üretimi ve Bu Malzemenin Sudaki Yağlı Kirletici Maddeyi Seçimli Şekilde Giderme Performansı**
  Uğur Cengiz (TR), Osman Duman, Ceren Özcan Diker, Candan Cengiz, Süleyman Mert Güreşir, Sibel Tunç

Sözlü Bildiri - Gökçeada Salonu (Taşınım Olayları ve Ayırma İşlemleri Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ

- **cis,cis-MUKONİK ASİDİN SULU ÇÖZELTİLERDEN AYIRILMASI**

  Şah Ismail Kırbaşlar (TR), Ismayil Isayev, Özge Demir, Aslı Gök

- **Yüksek Serbest Hacimli Özgün Polimer Membran Yapıların Doğal Gazdan CO2 Ayrımı için İncelenmesi**

  Tuğba Baysal, Aysa Güvensoy-Morkoyun, Sadiye Velioğlu (TR), Göktuğ Ahunbay, Şerife Birgül Ersolmaz, Denis Bezgin, Victoria Ryzhikh, Alexander Kuznetsov

- **FOSFORİK ASİT ORTAMINDA İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER İLE NİKEL KAZANIMI**

  Hilal Seda Kutluata (TR), Duygu Uysal, Özkan Murat Doğan, Bekir Zühtü Uysal

- **Organik Çözücü ile Nanofiltrasyon Membranı Performans Tahmini için Özgün Bir Moleküler Simülasyon Yaklaşımı**
  Tuğba Baysal (TR), Aysa Güvensoy-Morkoyun, Sadiye Velioğlu, Şerife Birgül Ersolmaz

Sözlü Bildiri - İda Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Esra BİLGİN ŞİMŞEK

- **Zirkonyum temelli metal organik kafes yapıların (MOF) ilaç taşıma sistemlerinde kullanımının incelenmesi**

  Eren Yıldırım (TR), Oğuz Yücel, Serkan Emik

- **MIL-125 ve 2.0%Cu/MIL-125 Kullanarak Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fotokatalitik Degredasyonu**

  Gülsüm Özçelik (TR), Ferda Civan Çavuşoğlu, Şahika Sena Bayazıt, Şeyma Özkara Aydınoğlu

- **HEC/CMC BAZLI KENDİ KENDİNİ İYİLEŞTİREN VE YÜKSEK MEKANİK ÖZELLİKLİ HİDROJELLER**

  Zeynep Can Yeten (TR), Aylin Altınışık Tağaç

- **Su Bazlı Boyaların TiO2/Polimer Nanokompozitler Yardımıyla Kendini Temizleme Özelliğinin Geliştirilmesi**
  Ipek Yoldaş (TR), Figen Aynalı, Merve Demirkurt Akbal, Şerafettin Demiç, Mustafa Muammer Demir

Sözlü Bildiri - Kilitbahir Salonu (Biyoteknoloji/Çevre Dostu Teknolojileri Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 10:50 - 12:30 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Derya ÜNLÜ

- **Bacillus subtilis Genom Seviye Metabolik Modellerinin Karşılaştırmalı İncelenmesi**

  Pınar Kocabaş (TR)

- **Sodyum Aljinat-İnülin Temelli Boncuk Hidrojellerden 5-ASA salınımının incelenmesi**

  Müge Sennaroğlu Bostan (TR)

- **Serisin/Keratin Temelli Biyoiskelelerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu**

  Elif Beyza Demiray (TR), Yavuz Emre Arslan

- **Yeşil Çay Ekstresi katkılı Kazinat/Kitosan filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu**

  Eda Ersoy (TR), Buket Onat, Filiz Uğur Nigiz

- **MANYETİT KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) GİDERİLMESİ**
  Kutay Çağlayan, Ibrahim Uyar (TR), Hasan Arslanoğlu

Öğle Arası

Çarşamba, 06 Eylül / 12:30 - 14:00 Öğle Arası

Sözlü Bildiri - Assos Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Ayça BAL ÖZTÜRK

- **HASARLI KEMİK DOKUSU REJERENASYON MALZEMESİ OLARAK POLİÜRETAN-HİDROKSİAPATİT KATKILI POLİKAPROLAKTON NANOMALZEMELERİNİN ELEKTROSPİNNİNG TEKNİĞİ İLE ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU**

  Mohamed Ghazy (TR), Erdi Buluş, Yeşim Müge Şahin, Kibar Aras, Bilge Özerman Edis, Alper Tezcan, Gökhan Çaylı

- **FOTOKATALİTİK YÖNTEMLE YEŞİL HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN YÜKSEK PERFORMANSLI NANOKATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

  Mustafa Cihan Demir (TR), Ali Tuncel

- **Agaricus bisporus'tan elde edilen kitosanın aktif paketleme yöntemlerinde kullanılabilirliğinin sağlık üzerine etkilerinin D. Melonagaster üzerinde gözlemlenmesi**

  Ömer Tapan, Berk Can, Yeşim Müge Şahin, Erdi Buluş (TR), Kibar Aras, Salih Asker

- **Türkiye'de Biyobozunur Maddeden Biyoplastik Üretiminin Ülke Ekonomisine Etkisinin Araştırılması**

  Erdi Buluş (TR), Gülseren Sakarya Buluş, Feyzanur Şen, Nilay Gül Yılmaz, Öznur Koçak, Salih Asker, Kibar Aras, Yeşim Müge Şahin

- **GRAFEN OKSİT İÇEREN İLETKEN SENSÖR ÖZELLİKLİ NANO KOMPOZİT**
  Salih Asker, Kibar Aras (TR), Erdi Buluş, Gülseren Sakarya Buluş, Sinem Ortaboy Sezer, Alper Tezcan, Yeşim Müge Şahin

Sözlü Bildiri - Behramkale Salonu (Sürdürülebilirlik/Proses Modelleme, Tasarım ve Optimizasyon Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Murat Oluş ÖZBEK

- **İki Aşamalı Stokastik Karma Tam Sayılı Doğrusal Olmayan Programlama ile Mikro Şebeke Tasarımı ve Üretim Planlaması**

  Handan Akülker (TR), Erdal Aydın

- **Biyogaz Zenginleştirme için Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (PSA) Prosesi Tasarımı ve Modellenmesi**

  Lütfi Erden (TR), Hanife Erden

- **Potasyum Nitrat (KNO3) Gübre Üretimine Ticari İyon Değiştirici Reçinelerin Etkilerinin Araştırılması**

  Engin Demirci (TR), Hasan Arslanoğlu

- **Ticari Jel ve Makroporöz İyon Değiştiricilerin KNO3 Üretimi için Kullanılması**

  Abdi Vuran (TR), Hasan Arslanoğlu

- **Atık Poliolefinlerden Rafineri Girdisine Uygun Hammadde Üretilmesi: Kimyasal Geri Dönüşüm için Katalitik ve Katalitik Olmayan Teknolojilerin Karşılaştırılması**
  Berrak Erkmen (TR), Ayhan Ezdeşir, Gökhan Çelik

Sözlü Bildiri - Bozcaada Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Zehra ÖZBAŞ

- **Optoelektronik Uygulamalar için Karbazol-Bismaleimid Bazlı Ürünler Beraberinde Yeni Polimer Malzemelerin Hazırlanması**

  Nurcan Karaca (TR)

- **Karbon Noktalar ile Modifiye Edilmiş Upconverting Nanoparçacıkların (UCNP@CD) Solvotermal Yöntem ile Sentezi ve Karakterizasyonu**

  Rüveyda Küçük (TR), Melis Özge Alaş Çolak, Rükan Genç Altürk

- **ANDROİD TABANLI TAŞINABİLİR AKILLI DİYALİZ CİHAZI, ÖDEM GİDERİCİ VE ZARARLI TOKSİNLERİ TUTABİLEN NANOTEKNOLOJİK FİLTRE ÜRETİMİ**

  Erdi Buluş (TR), Gülseren Sakarya Buluş, Mehmet Akkaş

- **HAYVAN BESLENMESİ VE HAYVANLARDAN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN SAĞLIĞI İÇİN PROTEİNCE ZENGİN ALTERNATİF BESLENME VE NANOTEKNOLOJİK KORUYUCU KATKI**

  Erdi Buluş (TR), Gülseren Sakarya Buluş, Mehmet Akkaş

- **YARA İYİLEŞTİRİCİ VE KONTROLLÜ İLAÇ SALIMI YAPABİLEN RESVERATROL VE TİMOKİNON İÇEREN BİYOMALZEMELERİN ELDESİ**
  Mohammed Qubtan, Erdi Buluş, Yeşim Müge Şahin (TR), Salih Asker, Başak Varol

Sözlü Bildiri - Gelibolu Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi/Termodinamik Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Prof. Dr. Olcay MERT

- **Süperhidrofobik UV Absorber Yüzey Üretimi**

  Sema Nur Belen (TR), Uğur Cengiz, Sermet Koyuncu

- **Doksorubisin Yüklü PDIPG Nanopartiküllerinin Kriyoprotektan Varlığında Kararlılıklarının Araştırılması**

  Serap Mert (TR), Tuğba Koldankaya, Mehmet Onur Arıcan, Olcay Mert

- **Borulu Isı Değiştiricisinde Soğutucu Olarak Kullanılacak Cuo Nanoakışkanın Üretimi ve Karakterizasyonu**

  Gürkan Akarken (TR), Uğur Cengiz, Tijen Ennil Bektaş

- **Kimyasal Olarak İndirgenmiş Grafen Filmlerin Üretimi ve Çinko İyon Hibrit Süperkapasitörde Katot Malzemesi Olarak Test Edilmesi**

  Melik Öksüz (TR), Tuğba Bolat Maden, Yıldıray Topcu, Burak Tekin

- **STRECH HOOD ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELERİN NİHAİ ÜRÜNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

  Merve Özaydın (TR), Ilknur Uzun, Merve Dandan Doganci

- **İKİNCİL PATLAYICILARDA PATLAMA ESNASINDA ULAŞILABİLECEK MAKSİMUM SICAKLIĞIN TESPİTİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ**
  Kübra Köşe Kaya (TR), Salih Özbay

Sözlü Bildiri - Gökçeada Salonu (Taşınım Olayları ve Ayırma İşlemleri Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Aslı GÖK

- **Öncül Membran Oluşumu Sırasında Çözücü Seçimi Yoluyla Selüloz Membran Performansının Kontrolü**

  Fatma Seden Tekin (TR), Pınar Zeynep Çulfaz Emecen

- **L ve T kanallarda kabarcık ve slug uzunluklarının makine öğrenmesi ile modellenmesi**

  Özge Akyavaşoğlu (TR), Ertuğrul Erkoç

- **Ayçiçeği kabuğunun aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi**

  Hürrem Hatice Cin, Canan Şamdan (TR), Ilknur Demiral

- **HKUST-1 ve HKUST-1@GO Katkılı PVDF/PVP Hibrit Membranların Pervaporasyon ile Desalinasyon Performansı**
  Sevgi Kemeç, Huriye Ceren Kurçin, Derya Ünlü (TR)

Sözlü Bildiri - İda Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Yunus ÖNAL

- **Yüksek Su Dayanımı için Hibrit UİO-66@ZIF-8 Monolitlerinin Hazırlanması**

  Pınar Kaya (TR), Berna Topuz

- **Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Buğu Önleyici Yüzeylerin Sentezi**

  Meryem Coplan (TR), Kurtuluş Yılmaz, Mehmet Gürsoy, Mustafa Karaman

- **Farklı doğal antioksidanların polietilenin oksidasyon davranışına etkilerinin incelenmesi**

  Özlem Pınar (TR), Mine Begüm Alanalp, Ali Durmuş

- **Üretan-modifiye Alkid Reçine Esaslı Boya Üretimi: Sentez, Yaş Boya ve Kuru Boya Özellikleri**

  Ferda Civan Çavuşoğlu (TR), Işıl Acar

- **Dual Rotasyon Tip Karıştırma Tekniği ile Masterbatch Üretiminin Polipropilen/SEBS/Halloysit Nanokompozitlerin Morfolojik ve Mekanik Özelliklerine Etkisi**
  Emre Tekay, Nihan Nugay, Turgut Nugay, Sinan Şen (TR)

Sözlü Bildiri - Kilitbahir Salonu (Prof. Dr. Sümer M. Peker Özel Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 14:00 - 15:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Gülin ERSÖZ

- **İmmünokromatografik kart testlerinde yenilikçi yöntemler - Biyo-elektrosprey**

  Gülsen Betül Aktaş (TR)

- **Karbon Nanotüp/Organik Kaplama Sistemlerinde Çoklu Bileşen Çözünürlük Parametrelerinin Önemi**

  Necati Güdümcüoğlu (TR), Seçil Ünlütürk

- **Diuron'un Fotokatalitik Bozunma Koşullarının Z-Şeması Ag/AgCl@MIL88A/g-C3N4 Fotokatalizörü Üzerinde Optimizasyonu**

  Didem Akgün, Meral Dükkancı (TR)

- **ÇİNKO OKSİT NANOTANELERİNİN KUERSETİN KULLANIRAK YEŞİL SENTEZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEBİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

  Ceyda Karaman (TR), Berrin Ikizler

- **Farklı Tür İncir Yapraklarının Ekstraksiyonu ve Enkapsülasyonu: Ekstraksiyon Parametrelerinin Toplam Fenolik Bileşik Miktarına ve Antioksidan Kapasitesine Etkilerinin Araştırılması**

  Merve Deniz Köse (TR), Aslıhan Keleş, Şerife Şeref Helvacı

- **Kara (Bursa Siyah) incir yaprağı ekstraksiyonu ve biyo-sodyumsilikat kullanılarak silika tanelerinin yeşil sentezi**
  Aslıhan Keleş (TR), Merve Deniz Köse, Şelale Öncü Glaue, Tolga Akcan, Şerife Şeref Helvacı

Ara

Çarşamba, 06 Eylül / 15:40 - 16:00 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Sözlü Bildiri - Assos Salonu (Proses Modelleme, Tasarım ve Optimizasyon Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Sertan YEŞİL

- **Serpantin Mineralinden Amorf Silika Üretimi ve Üretim Prosesinin Tekno-Ekonomik Analizi**

  Yalçın Çakan (TR), Mehmet Gönen

- **Yüksek Verimli Yoğunlaştırılmış Amonyak Üretimi için Süreç Sentezi**

  Gözde Kara (TR), Berrin Sena Şener, Ahmet Kerim Avcı

- **AKROLEİNDEN AKRİLİK ASİT ÜRETİMİ İÇİN SÜREÇ TASARIMI**
  Gözde Kara (TR), Berrin Sena Şener, Batuhan Cömert, Eren Özkan, Sümeyra Yiğit

Sözlü Bildiri - Behramkale Salonu (İklim Değişikliği ve Küresel Isınma/Sürdürülebilirlik Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Dr. Öğr. Üyesi Hanife ERDEN

- **Yüksek Verimli Hesaplamalı Tarama Yöntemi ile MXene Ailesinin CO2 Yakalama Performansının ve Ara Katman Mesafesi Etkisinin Araştırılması**

  Şirin Massoumılari (TR), Sadiye Velioğlu

- **Gemilerin Baca Gazından Sulu Sodyum Klorür Çözeltisi ile Karbon Dioksitin Absorpsiyonu**

  Irem Koçyiğit Çapoğlu (TR), Duygu Uysal, Özkan Murat Doğan, Bekir Zühtü Uysal

- **Mini-Kanal İçerisinde Taylor Akışı İle Geliştirilmiş Fotokatalitik Karbon Dioksit Redüksiyonu**

  Turgut Can Koloğlugil (TR), Gözde Geçim, Lale Dursun, Ertuğrul Erkoç

- **SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK İÇİN OTONOM KİMYASAL ENVANTER TAKİP SİSTEMİ: ÇEVRE DOSTU BİR YAKLAŞIM**

  Sanem Keskin (TR), Mustafa Mancar

- **Çeşitli amaçlar için bazı tarımsal atık biyokütlelerinin karakterizasyonu**
  Anıl Yılmaz (TR), Hanzade Açma, Serdar Yaman

Sözlü Bildiri - Bozcaada Salonu (Enerji Teknolojileri Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Salih ÖZBAY

- **ATIK LASTİK SIVISINDAN ELDE EDİLEN BENZİN BENZERİ YAKITIN BENZİNE KATKILANMASI VE KİNETİK YÖNTEMLERLE AKTİVASYON ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI**

  Elif Işler, Abdulkadir Ayanoğlu, Gediz Uğuz (TR)

- **AMONYUM BORANIN HİDROLİZİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ETKİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ: γ-Al2O3 ve SBA-15 DESTEKLİ Fe-CeNPs/Ru KOMPOZİT MALZEMELERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

  Memduha Ergüt (TR), Ayla Özer

- **-COOH Fonksiyonlu MOF'ların Sentezi ve Anyon Değiştirici Membranlara Entegrasyonu**

  Ilayda Coşar (TR), Eda Nur Dönmezler, Fatoş Çiğdem Kip, Aydın Cihanoğlu, Enver Güler, Ali Tuncel, Nalan Kabay

- **Boyaya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Makine Öğrenmesiyle Analizi**
  Fadimenur Uslu (TR), Ilknur Boyan, Burcu Oral, Neslihan Şener, Ramazan Yıldırım

Sözlü Bildiri - Gelibolu Salonu (Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Canan URAZ

- **Geliştirilmiş arayüzey özelliklerinin karbon fiber/PEEK kompozitlerinde mekanik davranışlara etkisinin incelenmesi**

  Özge Kurt Pelen (TR), Hilal Çınar, Aslı Sezen, Hande Çelebi

- **MİKRO VE SUPER-MİKROVASKULER ANASTOMOZLARDA KULLANILABILEN PEKTİN TEMELLİ ENJEKTE EDİLEBİLİR HİDROJEL**

  Banu Kocaağa (TR), Bora Irem Yıldırım, F. Seniha Güner

- **Biyobazlı Poli(gliserol levulinat-ko-propilen malonat) Blok Kopoliesterlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu**

  Zaid Kareem, Hürü Rabia Güleç, Ersan Eyiler (TR)

- **TERPEN-ESASLI MONOMERLERİN ŞEKİLCE KARARLI POLİMER/PALMİTİK ASİT KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN HAZIRLANMASINDA KULLANIMI**

  Burcu Kekevi, Hatice Hande Mert, Mehmet Selçuk Mert, Emine Hilal Mert (TR)

- **ŞEKİLCE KARARLI TETRADEKANOİK ASİT İÇERİKLİ KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**
  Meltem Sözbir (TR), Hatice Hande Mert, Mehmet Selçuk Mert, Emine Hilal Mert

Sözlü Bildiri - Gökçeada Salonu (Çevre Dostu Teknolojileri Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Uygulamalı Bilimler Fakültesi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Bircan HASPULAT TAYMAZ

- **Ceviz Dış Kabuğu ve Antep Fıstığı dış kabuğu hammaddelerinin farklı ısıtma hızlarında karbonizasyonu ve karakterizasyonu.**

  Yunus Önal (TR), Ali Ender Kuyucu, Ahmet Selçuk

- **Biyo-esaslı Kolofon İçeren Termoplastik Akrilatlar ve Uygulamaları**

  Elif Cerrahoğlu Kaçakgil (TR), Aleyna Turanlı, Cemil Dızman

- **Tetrasiklin Gideriminde Selülozik TiO2 Biyokompozitinin Kullanımı**

  Mehmet Buğdaycı (TR), Nergiz Kanmaz, Pelin Demirçivi

- **MERMER TOZU VE KARTON ATIKLARINDAN BORİK ASİT KATKILI DÜŞÜK YOĞUNLUKLU YALITIM MALZEMESİ ÜRETİMİ**

  Kürşat Furkan Ağırca (TR), Süleyman Okyay Kaya, Özcan Şimşek, Buğrahan Işler, Numan Yurtalan, Feza Geyikçi

- **Boyar maddelerin sucul ortamlardan heterojen fotoelektro-fenton prosesi ile giderimi**
  Baran Özyurt (TR)

Sözlü Bildiri - İda Salonu (Enerji Teknolojileri/Termodinamik Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Mehmet Koray GÖK

- **Giyilebilir Enerji Depolama Sistemleri için PANI–MnO2 Nanokompoziti Üzerine Vanadyum Oksitin Sistematik Etkisi**

  Melisa Öğretici (TR), Sinem Ortaboy Sezer

- **Potasyum Borhidrürün Formik Asit Katalizörü Varlığındaki Hidrolizi**

Mehmet Emre Kenar (TR), Elif Genceli Güner, Ömer Şahin

- **ÖN SOĞUTMA İŞLEMİ YAPILAN BİR SOĞUK DEPOLAMA SİSTEMİNDE ENERJİ TÜKETİMİNİN FAZ DEĞİŞİM MALZEMESİ KULLANILARAK İNCELENMESİ**

Berçem Kıran Yıldırım (TR), Ezgi Düzgün, Begüm Kül, Sena Gök, Ebru Mançuhan, Sibel Sargut, Azra Ersoy

- **DONDURUCU ŞARTLARINDA FAZ DEĞİŞİM MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN AMONYUM KLORÜR-SU İKİLİ SİSTEMİNİN YÜZEY YANIT METODU İLE OPTİMİZASYONU**

Berçem Kıran Yıldırım, Dilara Alaybeyi (TR), Hatice Yaren Doğan, Ebru Mançuhan, Sibel Sargut

- **EV TİPİ BİR BUZDOLABININ KABİN İÇ SICAKLIK DALGALANMASININ FARKLI FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERLE MİNİMİZE EDİLEREK ENERJİ TASARRUFU SAĞLANMASI**

Berçem Kıran Yıldırım, Gökçe Güner Karaali (TR), Özgenur Yayla, Elif Yıldız, Ebru Mançuhan, Sibel Sargut

Sözlü Bildiri - Kilitbahir Salonu (Çevre Dostu Teknolojileri Oturumu)

Çarşamba, 06 Eylül / 16:00 - 17:40 Sözlü Bildiri Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi Oturum Başkanı: Doç. Dr. Halit Levent HOŞGÜN

- **Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Ağaç Talaşları Kullanılarak Adsorpsiyon ile Gideriminde İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Çalışmaların Değerlendirilmesi**

Ali Rıza Kul, Adnan Aldemir, Hülya Koyuncu (TR)

- **Biyobazlı 5-Hidroksimetil Furfural'ın Soy Metal Kullanılmaksızın Elektrokimyasal Oksidasyonu**

Fatma Zehra Şahin (TR), Ümran Ünlü, Özgün Yücel

- **Farklı Biyokütle Kaynaklarından Hemiselüoz Eldesi ve Karakterizasyonları**

Ceyda Bilgiç (TR), Tuğçe Demir

- **Doğal NaHCO3 Kaynak Suyu İçin Ötektik Donma Kristalizasyonu Uygulanabilirliği**

Elif Genceli Güner, Emek Yüksek (TR)

- **AKSA AKRİLİK ATIK PAN ELYAFLARININ VE DİĞER ATIK POLİMERLERİN FARKLI SICAKLIKLARDA KARBONİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU**

Yunus Önal (TR), Selen Gökçe, Yusuf Yeşilay, Damla Taykoz, Sevda Utaş Alemdağ, Selim Beyazıt, Ali Demirci, Aslı Ertan Özaydın

Ara

Çarşamba, 06 Eylül / 17:40 - 18:00 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Dergi Tanıtımı

Çarşamba, 06 Eylül / 18:00 - 18:20 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Gala Yemeği

Çarşamba, 06 Eylül / 20:00 - 23:00 Genel Etkinlik

Davetli Konuşmacı - Belgin Madeni Yağlar Tic. ve San. A.Ş. Temsilcisi

Perşembe, 07 Eylül / 09:00 - 09:45 Davetli Konuşmacı Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Davetli Konuşmacı - Kale Seramik A.Ş. Temsilcisi

Perşembe, 07 Eylül / 09:45 - 10:30 Davetli Konuşmacı Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Ara

Perşembe, 07 Eylül / 10:30 - 10:50 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Poster Bildiri

Perşembe, 07 Eylül / 10:50 - 11:50 Poster Oturumu Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

- **Jellan Gam Esaslı Yara Örtü Filmlerin In-vitro Özelliklerinin Değerlendirilmesi**

  Gülsüm Acar, Bengi Özkahraman, Zehra Özbaş (TR)

- **Çaydaki Kafeinin Analiz Yöntemlerinin İncelenmesi**

  Damla Kardeşlik (TR), Büşra Nur Köseoğlulları Ayaztaş, Ali Öztürk, Cemile Yerlikaya

- **Potansiyel Yara Örtüsü Malzemeleri Olarak Propolis Yüklü Pullulan Filmlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonları**

  Gülşah Torkay (TR), Remzi Okan Akar, Bengi Özkahraman, Zehra Özbaş, Ayça Bal Öztürk

- **BARBUNYA KABUKLARINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

  Cüneyt Derici, Uğur Selengil (TR)

- **Çinko Ekstraksiyon Atıklarından Pigment (krokoid) Üretimi**

  Cansu Yayla (TR), Irem Orhan, Hasan Arslanoğlu

- **Atık Elastomer - Biyokütle Birlikte Pirolizinden Elde Edilen Sıvı Ürün Bileşenlerinin İncelenmesi: GC-MS Karakterizasyonu**

  Burcu Kiren (TR), Berkan Şenacay, Esin Varol

- **Farklı kömürlerin karbonizasyonunda demineralizasyon sürecinin etkisi**

  Esin Varol (TR), Murat Kılıç, Gamzenur Özsin, Başak Burcu Uzun, Ayşe Eren Pütün, Ersan Pütün

- **NANO DOLGU MALZEMESİ HİDROKSİAPATİT (HAP) KULLANIMININ POLİ(3-HİDROKSİBÜTİRAT-KO-3-HİDROKSİVALERAT) (PHBV) BİYOPOLİMERİNİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

  Selen Ateş (TR), Mualla Öner

- **Çevre Dostu Polivinilpirolidon-Tannik Asit Temelli Supramoleküler Nemli Yüzey Yapıştırıcıları**

  Eda Altan (TR), Ayda Yari Ilkhchi, Banu Kocaağa, F. Seniha Güner

- **Tannik asit-polivinil alkol jel özelliklerinin biyomedikal uygulamalar için incelenmesi**

  Ayda Yari Ilkhchi (TR), Eda Altan, Banu Kocaağa, F. Seniha Güner

- **Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Üretilen Su İtici/Yağ Çekici Kompozit Sünger Malzemelerde Üretim Formülasyonunda Kullanılan Farklı Alkil Zincir Uzunluğuna Sahip Silanların Yağlı Madde ve Organik Çözgen Sorpsiyonuna Etkisi****

  Candan Cengiz (TR), Uğur Cengiz, Osman Duman, Ceren Özcan Diker, Süleyman Mert Güreşir, Sibel Tunç

- **Kendi Kendini Onarabilen Termoset Polimer Matrisli Kompozitlerde Kullanılmak Üzere Katalizör Geliştirilmesi ve Onarma Testlerinin İrdelenmesi**

  Nour Jobran (TR), Fatma Çiğdem Güldür

- **YENİ NESİL SMC/BMC POLYESTER TASARIMI**

  Kadri Uzun (TR)

- **TEREFTALİK ASİTLİ REÇİNE TASARIMI**

  Emine Tila Çeçen (TR)

- **Yüksek Sıcaklıkta Bariyer Özellikli İnorganik Kaplama Tasarımı**

  Buse Ceylan (TR)

- **SPC(Stone Plastic Composite) parkeler için geliştirilmiş çizilme direnci yüksek UV kürlenmeli parke verniği**

  Seda Ziğen (TR)

- **Punisik asitce zengin bitki özütü ekstraksiyonu ve optimizasyonu**

  Hilal Uyar, Özge Demir, Aslı Gök (TR)

- **DOLGU MADDELERİNİN POLİMER MATRİSİ İÇİNDE KONTROLLÜ DAĞILIMI İLE KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRAN HAZIRLANMASI**

  Betül Sena Süzen (TR), Halil Kalıpçılar, Levent Yılmaz

- **Tekstil Atık Suyundan Zeytin Çekirdeği ile Boyar Madde Giderimi**

  Tijen Ennil Bektaş, Neval Ocak (TR), Büşra Özkul

- **Katı dağılımlı akışkan yatağın geliştirilmesi için yeni stratejiler: Gaz-katı akış görüntüleme ve basınç analizi**

  Gözde Geçim (TR), Ertuğrul Erkoç

- **Yüksek Basınçlı Homojenizatörün Ekstraksiyon Proseslerinde Kullanımının İncelenmesi**

  Melisa Lalikoğlu (TR), Yahya Baş, Aysu Ela Badalıoğlu, Ahmet Ertuğrul Işyar, Yavuz Selim Aşçı

- **Derin ötektik çözücülerin karboksilli asitlerin ekstraksiyonunda çözücü olarak kullanılmasının incelenmesi**

  Yavuz Selim Aşçı (TR), Melisa Lalikoğlu, Yahya Baş, Edanur Kordon, Aybike Uthan, Ayşe Mine Anur

- **HİDROTERMAL YÖNTEM İLE GELİŞTİRİLEN ZEOLİT DESTEKLİ, Pd, CeO2, ZrO2 İÇEREN KATALİZÖRLERİN KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİNİN VE METANIN TOPLAM OKSİDASYONU İÇİN AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

  Bestegül Horasan (TR), Filiz Balıkçı Derekaya

- **Nano Boyutta Hazırlanan Lantanyum Katkılı Titanyum Dioksitin Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Etkinliğinin İncelenmesi**

  Emel Engintepe (TR), Murat Efgan Kibar, Ayşe Nilgün Akın

- **Metil Turuncusunun Sulu çözeltilerden CuO Nanopartiküller Kullanılarak Uzaklaştırılmasının İncelenmesi ve Modellenmesi**
  Emel Engintepe (TR), Murat Efgan Kibar, Ayşe Nilgün Akın

Kapanış

Perşembe, 07 Eylül / 11:50 - 12:10 Genel Etkinlik Etkinlik Yeri: Troya Kültür Merkezi

Öğle Arası
Perşembe, 07 Eylül / 12:10 - 13:30 Genel Etkinlik
Şehitlik Turu
Perşembe, 07 Eylül / 13:30 - 20:00 Genel Etkinlik

BİLDİRİ ÖZETLERİ KİTABI
SÖZLÜ BİLDİRİLER

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

JELATİN-BAZLI MİKROKÜRELERDE İLAÇ SALIMININ İNCELENMESİ

Didem Aycan*, Inanç Gül, Valeria Yorulmaz & Neslihan Alemdar Yayla

Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
didem.aycan@marmara.edu.tr

Özet

Son yıllarda, biyo-bazlı kontrollü ilaç salım sistemlerinin geliştirilmesi, ilaçların yan etkilerini azaltma, sürekli sirkülasyon sağlama, ilaç biyouyumluluğu ve alıkonma sürelerinin iyileştirilmesi gibi özellikleri sebebiyle tıp alanında dikkat çekici bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmıştır [1-3]. Sahip oldukları, etken maddenin yapı ve aktivitesini değiştirmeden hedeflenen doku ya da hücreye taşıması, hücre içi koşullara dayanıklı olması, biyolojik sistemlerle uyumlu ve biyobozunur olması ve düşük dozda ilaç kullanımına olanak sağlaması gibi üstün özellikleri sebebiyle mikroküreler, ilaç taşıyıcı sistemler içinde öne çıkan partiküler sistemlerdir [4]. Mikrokürelerin hazırlanmasında doğal ve sentetik polimerler kullanılır. Ancak sentetik polimerler ile kıyaslandıklarında, biyobozunur ve biyouyumlu olmaları, metabolize edilebilmeleri, stabilitelerinin kontrol edilebilmesi ve yüksek ilaç yükleme kapasiteleri gibi karakteristikleri sebebiyle, yaygın olarak doğal polimerler tercih edilmektedir [5,6]. Yapılan bu çalışmada doğal bir polimer olan jelatin kullanılarak mikroküreler hazırlanmış, eş zamanlı olarak bir kanser ilacı olan 5-Fluorouracil mikrokürelere yüklenmiştir. İlaç yüklü mikrokürelerin doğal bir polimerle enkapsülasyonu gerçekleştirilerek daha kontrollü ve sürekli bir ilaç salım profili sağlanmış, aynı zamanda başlangıçtaki anlık yüksek ilaç salımının önüne geçilmiştir. Tüm sonuçlar, üretilen ilaç yüklü gelatin-mikrokürelerden oluşan doğal polimer bazlı malzemenin kanser tedavisinde kullanılabilecek potansiyel bir ilaç taşıyıcı sistem olduğunu göstermiştir.

Problem Durumu

Geleneksel ilaç tedavilerinde, etken maddenin tek seferde yüksek dozlarda uygulanması ve tedavi sürecinin gerektirdiği ölçüde bu işlemin belirli aralıklarla tekrar edilmesi gerekmektedir. Kullanılan yüksek dozların beraberinde getirdiği toksisite ve yan etkiler, tedavi sürecinin verimini ve konforunu düşürmektedir. Geleneksel yöntemlerdeki bu sıkıntıların ortadan kaldırılması için farklı tedavi yöntemleri üzerinde yapılan araştırmalar, kontrollü ilaç salım sistemlerinin hedeflenen amaca uygun, avantajlı sistemler olduğunu ortaya koymuştur. Mikroküreler ise sahip oldukları üstün özellikler sebebiyle (etkili taşıma özellikleri, küçük boyutları, istenilen miktarda uzun süreli salım karakteristiği, ilaç etken maddesini çevresel faktörlere karşı koruma vb.) ilaç taşıyıcı sistemler içerinde önemli bir konuma sahiptir. Tüm bu avantajlara rağmen, mikroküre-bazlı ilaç taşıyıcı sistemler başlangıçtaki aniden yüksek miktarlı salım gibi kritik bir dezavantaja sahiptir. Özellikle kanser gibi ilaç dozlarının hassas olarak ele alındığı hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçlar için kontrollü ve yavaş salım profilinin elde edilmesi çok daha fazla önem arz etmektedir. Bu dezavantajın ortadan kaldırılabilmesi için ilaç yüklü mikrokürelerin, doğal ya da sentetik polimerler kullanılarak enkapsüle edilmesi, diğer bir

ifadeyle hidrojel-bazlı bir sistem ile entegre edilmesi ilaç salım profili açısından daha efektif bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır.

Yöntem

Tüm bunlar göz önüne alınarak doğal bir polisakkarit olan jelatin kullanılarak mikroküre lerin oluşturulması ve eş zamanlı olarak bu mikroküre lere bir kanser ilacı olan 5-Fluorouracil yüklenmesi gerçekleştirilmiştir. Mikroküre lerin hazırlanmasında, diğer yöntemlerle kıyaslandığında hem kolay hem de ucuz bir yöntem olması sebebiyle su-yağ emülsiyon tekniği kullanılmıştır. Bu işlem sırasında belirlenen miktarda ilaç çözeltisi hazırlanarak, oluşturulan çözeltiyle karıştırılmış, böylece mikroküre ler ilaç yüklü olarak da elde edilmiştir. İlaçlı ve ilaçsız mikroküre ler FT-IR analizi ile karakterize edilmiştir. Üretilen hem ilaçlı hem ilaçsız mikrokürelerin parçacık boyutları, parçacık boyut analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen mikroküre ler, doğal bir polimer içerisine UV fotopolimerizasyon tekniği ile enkapsüle edilerek doğal polimer-jelatin bazlı hidrojel sistemi oluşturulmuştur. Elde edilen hidrojellerin kimyasal yapıları FT-IR analizi kullanılarak karakterize edilmiş olup şişme davranışları ve degredasyon profilleri fizyolojik koşullar altında incelenmiştir. Enkapsülasyonun salım profiline etkisini gözlemlemek adına ilaç salım deneyleri klasik diyaliz yöntemi ve enkapsülasyon yöntemi ile yine fizyolojik koşullar altında (PBS ortamı, 37 ºC) ayrı ayrı incelenmiş, sonuçlar karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Üretilen ilaçlı ve ilaçsız mikrokürelerin kimyasal yapıları FT-IR analizi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda her iki mikroküre için kimyasal yapı içerikleri doğrulanmış, ayrıca karşılaştırmalı olarak inceleme yapılarak seçilen ilacın mikrokürenin yapısına katıldığı başarılı bir şekilde kanıtlanmıştır. İlaç etken maddesinin mikroküre lerden salımını etkileyen önemli parametrelerden biri de parçacık boyutudur. Özellikle parenteral yolla enjeksiyon uygulamalarında mikrokürelerin iğneden kolaylıkla geçmesini sağlamak açısından parçacıkların yeterince küçük ve homojen bir yüzeye sahip olması gerekir. Yapılan partikül boyut analizi sonucunda, enjeksiyon yöntemi için yeterince küçük mikroküre ler üretildiği gözlenmiştir. Elde edilen partikül boyut dağılımı yüzdesi, üretilen partiküllerin genel olarak eşit boyutta olduğunu ispatlamıştır. Bu şekilde homojen boyut dağılımının elde edilmesi, üretilen ilaç yüklü mikrokürelerin aslında her bölgede eşit ve kontrollü bir şekilde ilaç salımına olanak sağlayacağını göstermiştir.

UV polimerizasyonuyla üretilen ilaç yüklü mikroküre-hidrojel sisteminin kimyasal yapısı FT-IR analizi ile incelenmiştir. Ayrıca, ilaçlı ve ilaçsız mikroküre enkapsüle edilen hidrojel ile saf hidrojelin şişme sonuçları karşılaştırılarak, şişmeye hem mikrokürelerin hem de yüklenen ilacın, su absorplama kapasitesine etkisi incelenmiştir. En yüksek şişme davranışını saf hidrojel gösterirken, ilaçlı ve ilaçsız mikroküre yüklü jellerde şişme kapasitesi, partiküllerin hidrojel yapısındaki boşlukları doldurmasıyla azalmıştır. İlaçlı mikroküre içeren hidrojelde şişmenin daha da düşmesi ise bu mikrokürelerin parçacık boyutlarının daha büyük olması ve buna bağlı olarak boşlukları daha çok doldurmasıyla açıklanabilmektedir.

İlaç salım deneyleri ise, ilaçlı mikroküreleri hem ticari membran içerisine yerleştirilmesi hem de hidrojel içerisine enkapsüle edilmesi şeklinde iki farklı şekilde gerçekleştirilmiş ve enkapsülasyonun ilaç salım profili üzerine etkisi gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, hidrojel içerisine enkapsüle edilmiş ilaç yüklü mikroküreleri daha kontrollü bir tarzda salındığını göstermiştir.

Tüm bu sonuçlar değerlendiğinde, jelatin-bazlı 5-Fluorouracil yüklü mikroküreleri enkapsüle edildiği hidrojel sisteminin, kontrollü ilaç taşıyıcısı olarak özellikle kanser tedavisinde kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Jelatin, mikroküre, hidrojel, kontrollü ilaç salımı

Kaynakça

[1] Pooresmaeil M., Namazi H., pH-sensitive ternary Fe_3O_4/GQDs@G hybrid microspheres; Synthesis, characterization and drug delivery application. *Journal of Alloys and Compounds,* 846, 156419 (2020).

[2]Ahmadian Y., Bakravi A., Hashemi H., Namazi H., Synthesis of polyvinyl alcohol/CuO nanocomposite hydrogel and its application as drug delivery agent. Polymer Bulletin 76 1967e1983 (2019).

[3]Javanbakht S., Nazari N., Rakhshaei R., Namazi H, Cu-crosslinked carboxymethylcellulose/naproxen/graphene quantum dot nanocomposite hydrogel beads for naproxen oral delivery. Carbohydrate Polymers 195 453e459 (2018).

[4] Foox M., Zilberman M., Drug delivery from gelatin-based systems, *Expert Opin Drug Delivery,* 12, 1547e1563 (2015).

[5] Jaberifard F., Arsalani N., Ghorbani M., Mostafavi H., Incorporating halloysite nanotube/carvedilol nanohybrids into gelatin microsphere as a novel oral pH-sensitive drug delivery system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 637, 128122 (2022).

[6] Tabata Y, Hijikata S, Muniruzzaman M., Ikada Y, Neovascularization effect of biodegradable gelatin microspheres incorporating basic fibroblast growth factor. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition 10 79–94 (1999).

AKUSTİK ALAN ETKİSİNDEKİ MİKRO KABARCIĞIN İLAÇ HEDEFLEMESİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

İlke Kaykanat* & A. Kerem Uğuz

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
seymenilkekaykanat@gmail.com

Özet

Dünyada kalp hastalıklarından sonra görülen en sık ölüm nedeni kanserdir. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) 2020 istatistikleri, dünyada her beş kişiden birinin hayatı boyunca kansere yakalandığını ortaya koymuştur. En çok kullanılan kanser tedavi teknikleri olan radyoterapi ve kemoterapinin yan etkileri vardır. Damardan enjekte edilen kemoterapi ilaçları, tüm vücutta dolaştıkları için sağlıklı hücreleri de etkilemektedir[1]. Yan etkileri azaltmak için farklı ilaç hedefleme yöntemleri kullanılmaktadır. Akustik alan uygulanması, ilaç hedeflemesi için güvenli ve invaziv olmayan bir yöntemdir. Akustik alan, hücre zarında açıklıklar oluşturarak hücre geçirgenliğini artırır. Bu sayede ilacın dokuya geçişi artar. Akustik alan uygulamasına ek olarak kullanılan mikro kabarcıklar ise kemoterapide kullanılan ilacın dozunu en aza indirmek ve serbest ilaç moleküllerinin yan etkilerinden kaçınmak için kullanılmaktadır[2]. Akustik alan etkisinde mikro kabarcıkların salınımı, hedef dokunun geçirgenliğini artırarak ilacın hedef bölgede birikimini sağlamaktadır. Akustik basınç alanı altındaki mikro kabarcık dinamikleri üzerine yapılan teorik çalışmalar, klinik uygulamanın anlaşılması ve iyileştirilmesi için çok önemlidir. Mikro kabarcıkların ilaç hedeflemede kullanılma potansiyeli, kabarcıkların akustik kavitasyon ile hacimsel salınımlarının anlaşılmasına dayanmaktadır. Bu çalışmada, akustik alana maruz kalan elastik bir doku ile çevrili kan dolaşımındaki mikro kabarcık dinamikleri araştırılacaktır. Uygulanan akustik alanın genlik ve frekansının, kabarcığın ve sıvının fiziksel özelliklerinin kabarcık dinamiğine etkileri nümerik olarak incelenecektir.

Problem Durumu

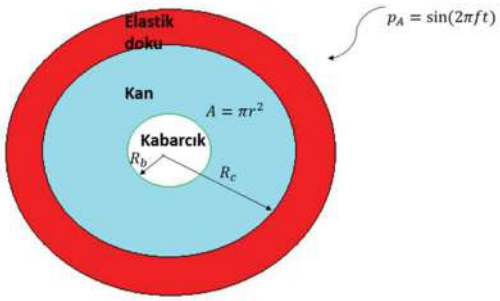
Bu çalışmada, akustik alana maruz kalan elastik bir doku ile çevrili kan dolaşımındaki mikro kabarcık dinamiği nümerik olarak incelenecektir. Mikro kabarcıkların ilaç hedeflemede kullanılma potansiyeli, kabarcıkların akustik kavitasyon ile hacimsel salınımlarının anlaşılmasına ve bu salınımların biyolojik etkilerine dayanmaktadır. İlacın tümöre ulaşabilmesi için hücre zar geçirgenliğini arttıran akustik alan etkisi altında mikro kabarcıkları kullanmak için çeşitli çalışmalar başlamış olsa da, metodun kararsız kavitasyon sonucunda kabarcıkların damar içinde patlaması gibi güvenlik sorunları vardır. Kararsız kavitasyon, uygun seçilen parametrelerle akustik alan uygulanması ile engellenebilir. Örneğin, uygulanan akustik alanın basınç değişiminin büyüklüğünün fazla olmaması gerekmektedir. Kabarcıklar arası mesafe yani kabarcık konsantrasyonu ayarlanarak kabarcıkların birleşmesi önlenebilir. Kararsız kavitasyon, geçici veya kalıcı doku hasarına veya kan akışının azalmasına neden olabilir. Mikro kabarcıkların patlaması iskemi, apoptoz, nekroz, ödem ve kanama ile sonuçlanabilir [3]. Bu sorunlar daha aşılmadığı için bu uygulama daha klinik olarak kullanılamamaktadır. Bu nedenle hedeflenen ilaç

dağıtımının etkili bir şekilde kabarcık dinamiği kullanılarak yapılabilmesi için doğru parametreler tanımlanmalı ve optimize edilmelidir.

Bu güvenlik sorununa ek olarak, bir doku içindeki kabarcığın modellenmesi oldukça karışıktır. Örneğin kabarcığın içinde bulunduğu kan Newtonyen olmayan davranış göstermektedir. Genel olarak kan damarının davranışı ile elastik bir katıya benzetilmektedir. Elastik katı ve kan modellenmesi bağlı denklemler ile elde edilebildiğinden nümerik olarak çözümü zordur [4-5]. Literatürde kan damarlarını elastik bir doku olarak ve kanı Newtonyen olmayan bir sıvı içinde akustik alana maruz kalmış kabarcığın dinamiği olarak modelleyen bir çalışma yoktur. Bu nedenle, bu çalışma ile akustik alana maruz kalan elastik bir doku ile çevrili Newtonyen olmayan bir sıvı olarak modellenecek olan kan dolaşımı içindeki mikro kabarcık dinamiği incelenecektir. Bu çalışma ile elastik dokunun akustik alan etkisi altında kabarcığın dinamiği üstündeki etkisi anlaşılacağı için in vivo ve in vitro deneyler daha iyi simüle edilebilecektir.

Yöntem

Çalışmanın fiziksel sistemi, elastik bir katının çevrelediği Newtonyen olmayan bir sıvı (kan) içindeki mikro kabarcığı içermektedir. Fiziksel sistem Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Fiziksel sistem.

Newtonyen olmayan sıvının modeli için kullanılacak olan üssel kanun şu şekildedir:

$$\tau_{rr} = \mu(\dot{\gamma})\ \dot{\gamma}_{rr} = K\,\dot{\gamma}^{\,n-1}\,\dot{\gamma}_{rr} \qquad (1)$$

Burada, τ_{rr}: Kayma gerilimi, $\dot{\gamma}_{rr}$: Kayma hızı, K: Kıvamlılık parametresi, n: üssel sabitidir. Üssel sabit, Newtonyen akışkan için değeri 1 olmakla birlikte kesme incelmesi için 0 ile 1 arasında, kesme kalınlaşması için 1'den büyük olarak tanımlanır.

Kanın ve kan damarının hareketi ise hareket ve Navier denklemleri kullanılarak çözülecektir [6]. Bu iki bünye denklemine ek olarak sıvı için kütle denkliği de kullanılacaktır. Bu denklemde sıvının özkütlesinin zamanla değiştiği varsayılmaktadır. Yani sıvı sıkıştırılabilirdir. Mikro kabarcık-sıvı ve sıvı-elastik katı arayüzeyindeki sınır koşulları ise mikro kabarcığın ve elastik katının yüzeyinden kütle girişi olmadığı varsayımı ve kabarcık yüzeyindeki ve sıvı-elastik katı yüzeyindeki normal gerilim dengesidir.

Bünye denklemleri arayüzey koşulları ile çözülerek sıvının hızı ve elastik katının akustik alan etkisi ile oluşacak yer değişimi modellenecektir.

Son olarak, elde edilen birleşik diferansiyel denklemler MATLAB aracılığıyla Runge-Kutta formülasyonu ile çözülecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Literatürden de bilindiği üzere, mikro kabarcık patlaması, kan damarı ve damarın çevresindeki doku için zararlıdır. Mikro kabarcığın patlamasını önlemek için, biyomedikal amaçlı kullanılan akustik alan ve mikro kabarcık tedavisine uygun parametrelerin belirlenmesi önemlidir. Bu amaçla sonuç kısmında, akustik alanın frekansı, akustik alanın negatif pik basınç değeri, başlangıçta elastik katının yarıçapının mikro kabarcık yarıçapına oranının salınım periyoduna ve kabarcık yarıçapının maksimum değerine etkisi incelenecektir. Çalışılması beklenen başlıca fiziksel parametrelerin değer aralıkları aşağıda verilmiştir [7-10]:

Sıvının Yoğunluğu	1000-1200 kg/m^3
Uygulanan Ses Dalgasının Frekansı	1-5 MHz
Uygulanan Ses Dalgasının Negatif Pik Basınç Değeri	0.5-2 kPa
Kıvamlılık Değeri (K)	0.01-0.02 Pan
Mikro Kabarcığın Dengedeki Hacmi	1-4 µL
Mikro kabarcık içinde bulunan buharın basıncı:	2300 kPa
Katının elastisite modülü	2.2 GPa
Sıvının üssel indeksi (n)	0.7-0.8

Elde edilen son denklemler MATLAB ile nümerik olarak çözülecektir. Literatürde de belirtildiği üzere sonuçların yakınsamasının zor olacağı beklenmektedir. Bunun için önce kodun ve denklemlerim validasyonu sağlanacak, sonradan parametrik çalışmaya geçilecektir.

Uygulanan akustik alanın büyüklüğü azaldıkça mikro kabarcık yarıçapının maksimum değerinin azalması, buna karşılık mikro kabarcığın yarıçapının salınım periyodunun artması beklenmektedir. Bu da mikro kabarcığın patlama riskinin azalacağına işarettir. Ek olarak kanın çevresindeki elastik dokunun başlangıçtaki yarıçapı ne kadar büyükse, mikro kabarcığın daha büyük olması beklenmektedir. Yani aynı pik basınç ve frekanstaki akustik alan etkisinde, damarın genişliğine bağlı olarak, daha büyük ya da küçük mikro kabarcık elde edilebilir. Mikro kabarcığın büyüklüğünün bağlı olduğu bir başka parametre ise akustik alanın frekansıdır. Uygulanan frekans ayarlanarak aynı damarda yine daha büyük ya da küçük mikro kabarcık elde edilebileceği düşünülmektedir.

Bu çalışma ile, akustik alanın, sıvının ve kabarcık içindeki gazın kabarcık hacmine etkileri anlaşılacaktır. Bu sayede kabarcık patlamadan yöntem boyunca kullanılabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Mikro kabarcık, Akustik alan, İlaç hedefleme

Kaynakça

1. Matsumura, Y. and H. Maeda, Cancer research, Vol. 46, No. 12 Part 1, pp. 6387-6392, 1986.
2. Batchelor, D. V., R. H. Abou-Saleh, P. L. Coletta, J. R. McLaughlan, S. A. Peyman and S. D. Evans, Vol. 12, No. 26, pp. 29085-29093, 2020.
3. Vykhodtseva, N., McDannold, N., & Hynynen, K. (2006), Ultrasound in medicine & biology, 32(12), 1923-1929.
4. Boyd, B., & Becker, S. (2019), Physics of Fluids, 31(3), 032102.
5. Kaykanat, S. I., & Uguz, A. K. (2023), Biomicrofluidics, 17(2), 021502.
6. Drysdale, C., Doinikov, A. A., & Marmottant, P. (2017), Physical Review E, 95(5), 053104.
7. Kang, J., Wu, X., Wang, Z., Ran, H., Xu, C., Wu, J. & Zhang, Y. (2010), Journal of Ultrasound in Medicine, 29(1), 61-70
8. Zhu, F., Jiang, Y., Luo, F., & Li, P. (2015), Journal of drug targeting, 23(4), 323-334.
9. Tinkov, S., Coester, C., Serba, S., Geis, N. A., Katus, H. A., Winter, G., & Bekeredjian, R. (2010), Journal of Controlled Release, 148(3), 368-372.
10. Sonoda, S., Tachibana, K., Uchino, E., Yamashita, T., Sakoda, K., Sonoda, K. H., & Sakamoto, T. (2007), Cancer biology & therapy, 6(8), 1282-1289.

BERGAMOT VE ZENCEFİL ESANSİYEL YAĞLARININ ZEİN İLE ENKAPSÜLASYONU

Cansu Nayır* & Yaşar Andelib Aydın

Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
cansu-nayir@hotmail.com

Özet

Uçucu (esansiyel) yağlar antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerinden dolayı, sentetik antimikrobiyal malzemelere alternatif oluşturmaktadır. Ancak, ortam şartlarından olumsuz şekilde etkilenerek aktivitelerini hızlı kaybetmeleri kullanımlarını kısıtlamaktadır. Enkapsülasyon, doğal bileşenleri bozunmaya karşı koruyan teknolojiler arasındadır.

Mısırdan ekstrakte edilen prolamin grubundaki zein; düşük hidrofilikliği, membran oluşturabilmesi, yüksek termal direnci ve oksijen bariyeri özellikleri sayesinde günümüze değin ilaç, DNA, vitaminler gibi farklı biyoaktif maddeler için nanotaşıyıcı sistemlerin geliştirilmesinde kullanılmıştır.

Bu çalışma kapsamında zencefil (*Zingiber officinale L.*) ve bergamot (*Citrus bergamia L.*) uçucu yağlarının zein ile enkapsülasyonu araştırılmıştır. Çözelti bileşimi (hacimce %85'lik su etanol çözeltisi), yüzey aktif madde türü (Labrasol, Labrafil, sorbitan monopalmitat-SPAN 40) ve derişimi (%0.13-% 0.33), pH (4.0-5.2), polimer/yağ oranı (1:0-1:0.1) ve karıştırma hızı parametrelerinin katı ve enkapsülasyon verimleri üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. Partiküllerin yağ içeriği UV-Vis spektroskopi ile belirlenmiştir. Morfolojik ve yapısal özellikler Dinamik ışık saçılımı (DLS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) ile araştırılmıştır.

Geliştirilen süreç sonuçlarına göre, katı verimi %40-80, enkapsülasyon verimi ise %5-60 aralığında değişmiştir. Nanopartiküllerin yağ tutma kapasitesi, bergamot esansiyel yağı için 0,074 g yağ/g zein, zencefil esansiyel yağı için 0,025 g yağ/ g zein seviyesine ulaşmıştır. SEM analizi düzgün küresel morfolojik yapı elde edildiği göstermiş; FTIR analizi elektrostatik etkileşim ve hidrojen bağlanması mekanizmalarının etkin olduğunu ispatlamıştır.

Problem Durumu

İnsan sağlığını olumsuz etkileyen sentetik bazlı antimikrobiyal malzemeler yerine doğal alternatif ürünler aranmaya başlanmıştır. Bu doğal alternatif arayışında uçucu (esansiyel) yağların antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerinden faydalanılmıştır. Fakat esansiyel yağların ortam şartlarından olumsuz şekilde etkilenerek aktivitelerini hızlı şekilde kaybetmelerinden ötürü kullanımları kısıtlanmaktadır. Yapılan farklı çalışmalar sonucunda nanoteknolojinin, doğal bileşenlerin bozulmaya karşı korunmasını sağlayan ve antimikrobiyal ajanların biyoyararlanımını iyileştirebilen bir teknoloji olduğu kanıtlanmıştır.

Enkapsülasyon prosesinde genel olarak doğal ve sentetik polimerler, proteinler, karbonhidratlar ve lipozomlar tercih edilmektedir. Mısırdan ekstrakte edilen prolamin grubundaki zein; düşük hidrofilikliği, membran oluşturma davranışı, yüksek termal direnci ve oksijen bariyeri özellikleri sayesinde biyolojik ve biyomedikal uygulamalar için uygun görülmektedir.

Ülkemizde yetiştirilmekte olan bergamot ve zencefil bitkilerinin esansiyel yağlarının antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerinin uzun vadede kullanımı için nane, kekik, biberiye gibi bitkilerin esansiyel yağlarına kıyasla sınırlı sayıda araştırma mevcuttur. Bu amaçla yürütülen çalışmada, bergamot ve zencefil esansiyel yağlarının zein ile enkapsülasyonu önerilmiştir. Süreç sonunda antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerin çevresel etkenlere karşı korunması ve aktif bileşenlerin kontrollü salınımının sağlanması hedeflenmiştir.

Yöntem

Araştırma esansiyel yağ içerikli zein nanoparçacıklarının hazırlanması ve karakterize edilmelerini kapsamak üzere iki aşamada tamamlanmıştır.

Çalışmada değerlendirilen bergamot ve zencefil uçucu yağlarının bileşimleri gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) yöntemi ile tespit edilmiştir.

Enkapsülasyon aşamasında koaservasyon tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla, zein, %85'lik etanol çözeltisinde çözülmüş, uçucu yağın bu çözelti içerisinde dağıtımı sağlanmıştır. Karışım içindeki esansiyel yağ bileşimi %0-0.5 arasında değiştirilmiştir. Farklı polimer/yağ oranlarını (1:0.05, 1:0.125, 1:0.25, 1:0.5) sağlayacak şekilde karışımlar oluşturulmuştur.

Nanopartiküllerin eldesi için zein/esansiyel yağ çözeltisine anti-çözücü (su) eklenmiştir. Bu işlem sırasında, çözeltinin karıştırma hızı, pH, polimer/yağ oranı, yüzey aktif maddelerin çeşidi (Labrafil, Labrasol ve sorbitan monopalmitat-Span40) ve konsantrasyonları parametrelerinin enkapsülasyon verimine ve yağ tutma kapasitesine etkileri araştırılmıştır. Partiküllerin yağ içeriği, etanol ortamında gerçekleştirilen ekstraksiyon ardından UV spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Elde edilen kapsüller kullanılıncaya kadar hava geçirmez kaplarda +4°C'de buzdolabında saklanmıştır.

Esansiyel yağ içeren ve içermeyen partiküllerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Oluşan partiküllerin boyutu, polidispersite endeksi ve yüzey yükü gibi özelliklerin belirlenmesi için dinamik ışık saçılımı (DLS) analizi yapılmıştır. Parçacıkların kimyasal bağ yapısının analizi için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır.

En yüksek yağ tutma kapasitesine sahip olan nanopartiküllerin salım profilinin tespiti için fosfat tampon tuz çözeltisi (PBS)-alkol karışımı kullanılmış; deneyler oda sıcaklığında sürdürülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada zencefil (Zingiber officinale L.) ve bergamot (Citrus bergamia L.) bitkilerinin uçucu yağları zein ile enkapsüle edilmiş ve nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Çözücü ortamı bileşimi, yüzey aktif madde türü ve derişimi, polimer/yağ oranı, pH ve karıştırma hızı parametrelerinin süreç verimi üzerindeki etkileri irdelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, bergamot esansiyel yağı için %0.33 (v.) oranında Span 40 ile, zencefil esansiyel yağı için ise %0.26 (v.) oranında Labrafil ile en yüksek enkapsülasyon verimi elde edilmiştir.

Ortam pH'sının etkisi pH 4.0-5.2 aralığında 3 seviyede araştırılmış; pH 5.2 seviyesinde en yüksek verime ulaşıldığı belirlenmiştir. Her iki esansiyel yağ için de en yüksek verimi ve yağ tutma kapasitesini sağlayan zein/esansiyel yağ oranının 1:0.125 olduğu saptanmıştır. Karıştırma hızının etkileri manyetik karıştırma ve ultrasonik homojenizatör kullanılarak irdelenmiştir. Her iki yöntemde de en az 4 farklı karıştırma şiddetinde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlara göre, ultrasonik homojenizasyonun, manyetik karıştırmaya kıyasla partikül boyutunu küçülttüğü, ancak yağ verimini düşürdüğü saptanmıştır. Bu sebeple manyetik karıştırıcıda çalışılan maksimum hız olan 1100 rpm çalışma hızı olarak şeçilmiştir.

Değerlendirilen tüm parametreler için elde edilen katı verimi sonuçları %40-80 aralığında değişkenlik göstermiş; enkapsülasyon verimi ise %5-60 aralığında hesaplanmıştır. Nanopartiküler taşıyıcı sistemin yağ tutma kapasitesi, bergamot esansiyel yağı için 0,074 g yağ/g zein seviyesine, zencefil esansiyel yağı için 0.025 g yağ/ g zein seviyesine kadar geliştirilebilmiştir.

Yapılan SEM analizi sonucunda oluşan partiküllerin düzgün küresel morfolojik yapıda olduğu tespit edilmiştir. FTIR analizi esansiyel yağ ile yapı arasındaki kimyasal etkileşimleri doğrulamış; nanopartikül yapısının oluşmasında elektrostatik etkileşim ve hidrojen bağlanması mekanizmalarının etkin olduğunu göstermiştir.

Çalışma kapsamında uçucu yağ yüklenmiş nanopartiküller alanında değerlendirilebilecek özgün bileşimde kompleks ürünler sentezlenmiştir. Zein ile enkapsülasyonu sağlanmış bergamot ve zencefil uçucu yağlarının uzun vadeli antimikrobiyal ve antioksidan etkileri sayesinde, film ve kaplamalarda kullanılabilecek bir sistem oluşturulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Uçucu yağ, zencefil, bergamot, zein, kapsülleme, enkapsülasyon verimi

Kaynakça

Ansarifar, E. ve F. Moradinezhad (2022). "Encapsulation of thyme essential oil using electrospun zein fiber for strawberry preservation." Chemical and Biological Technologies in Agriculture 9(1).

Becerril, R., ve ark. (2020). "Encapsulation Systems for Antimicrobial Food Packaging Components: An Update." Molecules 25(5).

Corradini, E., ve ark. (2014). "Recent Advances in Food-Packing, Pharmaceutical and Biomedical Applications of Zein and Zein-Based Materials." International Journal of Molecular Sciences 15(12): 22438-22470.

Impellizzeri, D., ve ark. (2015). "The anti-inflammatory and antioxidant effects of bergamot juice extract (BJe) in an experimental model of inflammatory bowel disease." Clinical Nutrition 34(6): 1146-1154.

Kou, X. R., ve ark. (2018). "Simultaneous extraction of hydrophobic and hydrophilic bioactive compounds from ginger (Zingiber officinale Roscoe)." Food Chemistry 257: 223-229.

Shahrajabian, M. H., ve ark. (2019). "Clinical aspects and health benefits of ginger (Zingiber officinale) in both traditional Chinese medicine and modern industry." Acta Agriculturae Scandinavica Section B-Soil and Plant Science 69(6): 546-556.

Kokina, M., ve ark. (2019). “Characterization, Antioxidant and Antibacterial Activity of Essential Oils and Their Encapsulation into Biodegradable Material Followed by Freeze Drying.” Food Technol. Biotechnol. 57 (2) 282-289.

BACİLLUS SUBTİLİS GENOM SEVİYE METABOLİK MODELLERİNİN KARŞILAŞTIRMALI İNCELENMESİ

Pınar Kocabaş

Biyomühendislik Ege Üniversitesi
pkocabas80@gmail.com

Özet

Bir canlı için bilinen tüm tepkimeleri içeren genom seviye metabolik modeller (GEM'ler) bir hücrenin metabolik halini metabolik genlerin ekspresyonlarına veya protein seviyelerine dayalı bir şekilde incelemek için kullanılırlar (Richelle vd. 2020). GEM'lerde gen-protein-tepkime ilişkileri (GPR'lar) genleri, enzimleri ve tepkimeleri Boolean ilişkilerle birbirine bağlar: İzoenzimleri kodlayan genler arasında OR ilişkisi varken, protein komplekslerinin altbirimlerini kodlayan genler arasındaki ilişki AND'dir. GPR'lerin bileşimi ve metabolitlerle tepkimeler arasındaki stokiyometrik ilişkileri tanımlayan stokiyometrik matrisin dengesi GEM'lerin doğruluğunu etkileyen iki parametredir (Blais vd. 2017). Bu nedenle, GEM'leri kullanan analizlerin doğruluklarını arttırmak için doğru GPR oluşturmak önemlidir ve bu model oluşturma süreciyle çok yakından ilişkilidir.

GPR'ler koşula-özgü modeller, hücre hattı modelleri, doku/hastalık modelleri oluşturmak için kullanılırlar (Yu ve Nielsen 2020, Agren vd. 2014). GPR'lerin diğer kullanım alanları metabolik mühendislik için önemli olan gen eklenmesi/silinmesinin tahmin edilmesi, elzem genlerin analizidir (Machado vd. 2016). Daha geniş kapsamda, GPR'ler suş tasarımı, omiks verilerinin GEM'lerle bütünleştirilmesi, ekonomik olarak önemli derişimlerde ürün üretebilecek mutant ve/veya genleri silinmiş suşların fenotiplerinin tahmin edilmesi için önemlidir. Bu çalışmada 2007'den 2023'e *Bacillus subtilis*'e ait 11 GEM için GPR'lerin nasıl oluşturulduğu karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Problem Durumu

Bir canlı için bilinen tüm tepkimeleri içeren genom seviye metabolik modeller (GEM'ler) bir hücrenin metabolik halini metabolik genlerin ekspresyonlarına veya protein seviyelerine dayalı bir şekilde incelemek için kullanılırlar (Richelle vd. 2020). GEM'lerde gen-protein-tepkime ilişkileri (GPR'lar) genleri, enzimleri ve tepkimeleri Boolean ilişkilerle birbirine bağlar: İzoenzimleri kodlayan genler arasında OR ilişkisi varken, protein komplekslerinin altbirimlerini kodlayan genler arasındaki ilişki AND'dir. GPR'lerin bileşimi ve metabolitlerle tepkimeler arasındaki stokiyometrik ilişkileri tanımlayan stokiyometrik matrisin dengesi GEM'lerin doğruluğunu etkileyen iki parametredir (Blais vd. 2017). Bu nedenle, GEM'leri kullanan analizlerin doğruluklarını arttırmak için doğru GPR oluşturmak önemlidir ve bu model oluşturma süreciyle çok yakından ilişkilidir.

GPR'ler koşula-özgü modeller, hücre hattı modelleri, doku/hastalık modelleri oluşturmak için kullanılırlar (Yu ve Nielsen 2020, Agren vd. 2014). GPR'lerin diğer kullanım alanları metabolik mühendislik için önemli olan gen eklenmesi/silinmesinin tahmin edilmesi, elzem genlerin analizidir

(Machado vd. 2016). Daha geniş kapsamda, GPR'ler suş tasarımı, omiks verilerinin GEM'lerle bütünleştirilmesi, ekonomik olarak önemli derişimlerde ürün üretebilecek mutant ve/veya genleri silinmiş suşların fenotiplerinin tahmin edilmesi için önemlidir. Bu çalışmada 2007'den 2023'e *Bacillus subtilis*'e ait 11 GEM için GPR'lerin nasıl oluşturulduğu karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Yöntem

Bir canlı için bilinen tüm tepkimeleri içeren genom seviye metabolik modeller (GEM'ler) bir hücrenin metabolik halini metabolik genlerin ekspresyonlarına veya protein seviyelerine dayalı bir şekilde incelemek için kullanılırlar (Richelle vd. 2020). GEM'lerde gen-protein-tepkime ilişkileri (GPR'lar) genleri, enzimleri ve tepkimeleri Boolean ilişkilerle birbirine bağlar: İzoenzimleri kodlayan genler arasında OR ilişkisi varken, protein komplekslerinin altbirimlerini kodlayan genler arasındaki ilişki AND'dir. GPR'lerin bileşimi ve metabolitlerle tepkimeler arasındaki stokiyometrik ilişkileri tanımlayan stokiyometrik matrisin dengesi GEM'lerin doğruluğunu etkileyen iki parametredir (Blais vd. 2017). Bu nedenle, GEM'leri kullanan analizlerin doğruluklarını arttırmak için doğru GPR oluşturmak önemlidir ve bu model oluşturma süreciyle çok yakından ilişkilidir.

GPR'ler koşula-özgü modeller, hücre hattı modelleri, doku/hastalık modelleri oluşturmak için kullanılırlar (Yu ve Nielsen 2020, Agren vd. 2014). GPR'lerin diğer kullanım alanları metabolik mühendislik için önemli olan gen eklenmesi/silinmesinin tahmin edilmesi, elzem genlerin analizidir (Machado vd. 2016). Daha geniş kapsamda, GPR'ler suş tasarımı, omiks verilerinin GEM'lerle bütünleştirilmesi, ekonomik olarak önemli derişimlerde ürün üretebilecek mutant ve/veya genleri silinmiş suşların fenotiplerinin tahmin edilmesi için önemlidir. Bu çalışmada 2007'den 2023'e *Bacillus subtilis*'e ait 11 GEM için GPR'lerin nasıl oluşturulduğu karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

İlk *B.subtilis* GEM'i Oh vd.(2007) tarafından oluşturulmuştur. GPR oluşturma süreci çalışmada açıkça anlatılmasa da, model oluşturmanın ilk basamağı belirlenen genom dizini ve varolan biyokimyasal verilere dayanarak 940 tepkimeyle sonlanmıştır. KEGG, SubtiList, SwissProt, Brenda, TransportDB model oluşturmada kullanılan veritabanlarıdır. Substrat tüketim verileri ve biyokimyasal ağdaki boşlukların analizleriyle, metabolik ağ 1015 tepkimeye sahip olacak şekilde geliştirilmiştir. En son olarak, metabolik model elzem genlere ait verilerle karşılaştırılarak modele 5 tepkime daha eklenmiştir. Goelzer vd. (2008) *B.subtilis*'in merkezi karbon metabolizması için KEGG, PAREO, SubtiList veritabanları ve literatürdeki verileri kullanarak metabolik ve genetik bir ağ oluşturmuşlardır. Brenda, DBTBS, SPID genetik ağın oluşturulması için kullanılmıştır. Goelzer vd. (2008) *B.subtilis*'teki izoenzimleri ve onların kontrol mekanizmalarını karakterize etmişlerdir. Buna göre, karakterize edilen 80 izoenzimin 56'sı için regülasyonlar bilinmektedir. Henry vd. (2009) SEED genom anotasyon bilgisine dayanarak iBsu1103 GEM'ini oluşturmuşlardır ve ayrıca ilk defa *B.subtilis* tepkime sistemi için termodinamik analiz gerçekleştirmişlerdir. Henry vd. (2009) enzim kompleksleri için 111 gen grubu belirlemişlerdir ve bu genleri 199 farklı tepkimeyle ilişkilendirmişlerdir. Dolayısıyla, iBsu1103 111 protein kompleksini içerir; bunların 21'i Oh vd. (2007)'nin GEM'inde de vardır; sadece Oh vd. (2007)'nin GEM'inde ise 31 protein kompleksi vardır. Hao vd. (2013) iBsu1147'yi KEGG, Uniprot

veritabanları ile iBsu1103'e dayanarak oluşturmuşlardır. GPR ilişkileri KEGG ve iBsu1103'ten alınmıştır. Tanaka vd. (2013) iBsu1103 modelinin NMS ve LB ortamlarında genleri silinmiş 157 mutantın çoğalma verileri kullanılarak rafine edilmiş bir hali olan iBsu1103V2 modelini oluşturmuşlardır. GPR'ler 33 tepkime için düzeltilmiştir. SEED, KEGG, BSORF, SubtiWiki veritabanları ile Barbe vd. (2009) incelenerek gen aralıklarının fonksyonları incelenmiştir, model geliştirilmiştir. Kocabaş vd. (2017) Belda vd. (2013)'nin genom anotasyonuna dayanan GPR ilişkilerine dayanarak iBsu1144'ü oluşturmuşlardır. Güncel genom anotasyonu MicroCyc, SEED, GenoList, MetaCyc, UniProt, SubtiList, KEGG, ExPASy, BSORF, BRENDA ve literatürden elde edilmiştir. Massaiu vd. (2019) Oh vd. (2017)'nin iYO844 GEM'ine dayanarak enzim kapasiteleriyle sınırlandırılmış ec_iYO844 GEM'ini GECKO prensipleriyle oluşturmuşlardır; fakat GPR'lerle ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır.

He vd. (2021) Oh vd. (2017)'nin iYO844 GEM'ine dayanarak oluşturdukları *Bacillus subtilis* GEM'indeki enzim kompleksleri bilgisini KEGG veritabanından almışlardır. Tibocha-Bonilla vd. (2022) Oh vd. (2017)'nin iYO844 GEM'ine ve BsubCyc gen anotasyonuna dayanarak *B.subtilis* için ilk metabolizma ve gen ekspresyonu modelini, iJT964ME'yi oluşturmuşlardır. *B.subtilis*'e ait olası tüm protein kompleksleri BsubCyc'dan ve GPR'ler iYO844'den alınmışlardır. Wu vd. (2023) iBsu1147'nin GPR ilişkilerini GPRuler yazılım aracıyla ve protein homolojisi bilgisiyle düzeltmişlerdir. Güncellenmiş iBsu1147 kullanılarak, ECMpy yaklaşımıyla ecBSU1 oluşturulmuştur. Bi vd. (2023) iBsu1147'nin güncel versiyonuna dayanarak etiBsu1209'u oluştururken GPR verilerini KEGG, ModelSEED, BioCyc, SubtiWiki, BSubCyc veritabanlarının yanı sıra B.subtilis'in güncel genom anotasyonlarından (Boriss vd. 2018, Brito vd. 2018) almıştır.

Anahtar Kelimeler: Bacillus subtilis, genom seviye metabolik model

Kaynakça

Richelle, A., David, B., Demaegd, D. *et al.* Towards a widespread adoption of metabolic modeling tools in biopharmaceutical industry: a process systems biology engineering perspective. *npj Syst Biol Appl* **6,** 6 (2020). https://doi.org/10.1038/s41540-020-0127-y

Blais E, Rawls K, Dougherty B et al. 2017. Reconciled rat and human metabolic networks for comparative toxicogenomics and biomarker predictions. Nat Commun 8, 14250. https://doi.org/10.1038/ncomms14250

Yu R and Nielsen J. 2020. Yeast systems biology in understanding principles of physiology underlying complex human diseases. Current Opinion in Biotechnology 63:63–69. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.11.021

Agren R, Mardinoglu A, Asplund A, Kampf C, Uhlen M, Nielsen J. 2014. Identification of anticancer drugs for hepatocellular carcinoma through personalized genome-scale metabolic modeling, Mol Syst Biol 10:721https://doi.org/10.1002/msb.145122

Machado D, Herrgård MJ, Rocha I. 2016. Stoichiometric Representation of Gene–Protein–Reaction Associations Leverages Constraint-Based Analysis from Reaction to Gene-Level Phenotype Prediction. PLoS Comput Biol 12(10): e1005140. https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1005140

Oh, Y.-K., Palsson, B.O., Park, S.M., Schilling, C.H., Mahadevan, R. 2007. Genome-scale Reconstruction of Metabolic Network in *Bacillus subtilis* Based on High-throughput Phenotyping and Gene Essentiality Data. The Journal of Biological Chemistry 282, 28791-28799.

Goelzer, A., Bekkal Brikci, F., Martin-Verstraete, I., Noirot, P., Bessières, P., Aymerich, S., Fromion, V. 2008.

BOYA ENDÜSTRİSİNDE MİKROBİYAL RİSKLER VE JOTUN MİKROBİYAL MÜKEMMELİYET YAKLAŞIMI

Aslıhan Demirkılıç [1], Tayfun Şener [2,*], Ümran Emur [3], Ömer Aykan [3], Fatma Zeyrek [4] & Ahmet Katı [1]

[1] Biyoteknoloji ve Moleküler Biyoloji Sağlık Bilimleri Üniversitesi
[2] Jotun Boya Ar-Ge
[3] Dekoratif Boya Ar-Ge Jotun Boya San. Aş
[4] Ar-Ge Jotun Boya San. ve Tic. A. Ş.
tayfun.sener@jotun.com.tr

Özet

Boya endüstrisinde mikrobiyal kontaminasyon, ürün kalitesi, renk değişimi, kötü koku oluşumu ve potansiyel sağlık riskleri gibi bir dizi soruna yol açabilen önemli bir konudur. Bu araştırma, boya endüstrisinde mikrobiyal risklerin önemini vurgulamakta ve Jotun'un mikrobiyal mükemmeliyet yaklaşımını tanıtmaktadır.

Çalışmada, mikrobiyal kontaminasyonun boya ürünlerine olan etkileri incelenmiştir. Bunlar arasında ürün kalitesinin düşmesi, renk değişimi, kötü koku oluşumu ve potansiyel sağlık riskleri yer almaktadır. Bu etkiler, tüketici memnuniyetini olumsuz yönde etkileyebilir ve endüstriye itibar kaybı yaşatabilir.

Jotun, mikrobiyal kontaminasyonun önlenmesi ve kontrolü için Mikrobiyal Mükemmeliyet yaklaşımını benimsemektedir. Bu yaklaşım, hijyenik üretim ortamlarının sağlanması, doğru ürün formülasyonlarının kullanımı, etkili kalite kontrol önlemlerinin uygulanması, sürekli iyileştirme ve inovasyon çalışmaları ve mikrobiyal mükemmeliyet kültürünün benimsenmesini içermektedir. Jotun, bu yaklaşımıyla mikrobiyal riskleri azaltarak ürün kalitesini ve güvenilirliğini artırmayı hedeflemektedir.

Çalışmada ayrıca boya endüstrisinde mikrobiyal kontaminasyonun yönetimi için diğer yöntemler ve inovasyonlar da tartışılmaktadır. Bu yöntemler, sektördeki şirketlerin ve araştırmacıların mikrobiyal kontaminasyonla mücadelede yeni çözümler geliştirmesine yardımcı olabilir.

Sonuç olarak, boya endüstrisinde mikrobiyal risklerin yönetimi önemli bir konudur ve doğru önlemler alınmadığında ciddi sorunlara yol açabilir. Jotun'un Mikrobiyal Mükemmeliyet Yaklaşımı, endüstriye mikrobiyal kontaminasyonla mücadele konusunda bir çerçeve sunmakta ve diğer şirketlere ilham kaynağı oluşturmaktadır.

Problem Durumu

Boya endüstrisinde mikrobiyal kontaminasyon, ürün kalitesi ve güvenilirliği üzerinde ciddi bir tehdit oluşturan önemli bir sorundur. Mikroorganizmaların varlığı, boya ürünlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini olumsuz etkileyebilir, renk değişimi, kötü koku oluşumu ve potansiyel sağlık riskleri gibi

sorunlara yol açabilir. Bu durum, tüketici memnuniyetini azaltabilir, şirketin itibarını zedeler ve mali kayıplara neden olabilir.

Mevcut yöntemlerin ve pratiklerin yetersiz olduğu durumlarda, mikrobiyal kontaminasyonun önlenmesi ve kontrolü için yeni yaklaşımların araştırılması önemlidir. Bu alanda Jotun gibi öncü bir şirketin benimsediği mikrobiyal mükemmeliyet yaklaşımı, endüstriye yeni bir bakış açısı sunmaktadır. Ancak, bu yaklaşımın etkinliği ve uygulanabilirliği hakkında daha fazla araştırma ve analiz gerekmektedir.

Bu nedenle, yapılan bu çalışma, boya endüstrisinde mikrobiyal risklerin ve kontaminasyonun önlenmesi için mevcut durumu değerlendirmeyi ve Jotun'un mikrobiyal mükemmeliyet yaklaşımını incelemeyi amaçlamaktadır. Ayrıca, diğer mikrobiyal kontrol yöntemleri ve inovasyonlar da ele alınacak ve endüstriye uygulanabilir öneriler sunulacaktır.

Bu çalışma, boya endüstrisinde mikrobiyal kontaminasyonun önemini vurgulamakta ve sektördeki şirketlerin ve araştırmacıların bu soruna çözüm bulmalarına yardımcı olmayı amaçlamaktadır.

Yöntem

Araştırmanın amacı, boya endüstrisinde mikrobiyal kontaminasyonun önlenmesi ve kontrolü için Jotun'un mikrobiyal mükemmeliyet yaklaşımının etkinliğini değerlendirmektir. Bu amaçla, aşağıdaki adımlar izlenmiştir:

1. Alan Çalışması: Araştırmanın bir parçası olarak, boya endüstrisinde mikrobiyal kontaminasyonun yaygınlığını belirlemek ve mevcut mikrobiyal kontrol yöntemlerini incelemek için bir dizi alan çalışması yapılmıştır. Üretim hattının uçtan uca mikrobiyal kontaminasyon düzeyleri ölçülmüş, hijyenik uygulama planlamaları ve numune alımları gerçekleştirilmiştir.
2. Laboratuvar Analizleri: Toplanan numuneler laboratuvar analizlerine tabi tutularak mikrobiyal kontaminasyon seviyeleri, mikrobiyal türlerin belirlenmesi ve potansiyel patojenlerin varlığı açısından analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, mikrobiyal kontrol yöntemlerinin etkinliğini ve boya ürünlerinin kalitesini değerlendirmek için kullanılmıştır.
3. Veri Analizi: Toplanan veriler, nitel ve nicel analiz yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Nitel veriler, içerik analizi ve tematik analiz teknikleriyle analiz edilmiştir. Nicel veriler ise istatistiksel analiz yöntemleri kullanılarak çözümlenmiştir. Analiz sonuçları, Jotun'un mikrobiyal mükemmeliyet yaklaşımının etkinliğini ve uygulanabilirliğini değerlendirmek için kullanılmıştır.
4. Sonuçların Değerlendirilmesi: Elde edilen bulgular, literatür taramasıyla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Jotun'un mikrobiyal mükemmeliyet yaklaşımının boya endüstrisinde mikrobiyal kontaminasyonun önlenmesi ve kontrolüne ne kadar katkı sağladığı, önemli sonuçlar ve önerilerle birlikte tartışılmıştır.

Bu araştırma yöntemi, Jotun'un mikrobiyal mükemmeliyet yaklaşımının etkinliğini değerlendirmek için hem nitel hem de nicel verilerin toplandığı ve analiz edildiği bir yaklaşımı yansıtmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu araştırma, boya endüstrisinde mikrobiyal kontaminasyonun önemini vurgulamakta ve Jotun'un mikrobiyal mükemmeliyet yaklaşımını değerlendirmektedir. Mikrobiyal kontaminasyon, boya ürünlerinin kalitesi, güvenilirliği ve tüketici memnuniyeti üzerinde ciddi etkilere sahip olabilir. Bu nedenle, doğru önlemlerin alınması ve etkin bir kontrol stratejisinin uygulanması büyük önem taşımaktadır.

Jotun'un mikrobiyal mükemmeliyet yaklaşımı, boya endüstrisinde mikrobiyal kontaminasyonun önlenmesi ve kontrolü için kapsamlı bir çerçeve sunmaktadır. Şirket, hijyenik üretim ortamlarının sağlanması, doğru ürün formülasyonlarının kullanımı, etkili kalite kontrol önlemlerinin uygulanması ve sürekli iyileştirme faaliyetleri gibi bir dizi stratejiyi benimsemektedir. Ayrıca, Jotun'un mikrobiyal mükemmeliyet kültürünü benimsemesi ve inovasyon çalışmalarına odaklanması, mikrobiyal kontaminasyonla mücadelede öncü bir rol üstlenmesini sağlamaktadır.

Bu çalışmanın tamamlanmasından sonra beklenen/geçici sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Jotun'un Mikrobiyal Mükemmeliyet Yaklaşımının Etkinliği: Araştırma, Jotun'un mikrobiyal kontaminasyonu önleme ve kontrol stratejilerinin, hijyenik üretim ortamlarının ve kalite kontrol önlemlerinin etkinliğini değerlendirecektir. Sonuçlar, Jotun'un mikrobiyal mükemmeliyet yaklaşımının boya endüstrisindeki mikrobiyal riskleri nasıl azalttığını ve ürün kalitesini nasıl artırdığını gösterecektir.

2. Diğer Mikrobiyal Kontrol Yöntemleri ve İnovasyonlar: Araştırma, boya endüstrisinde mikrobiyal kontaminasyonla mücadelede kullanılan diğer yöntemleri ve inovasyonları da değerlendirecektir. Bu, sektördeki diğer şirketlere ve araştırmacılara yeni yaklaşımlar ve çözümler sunacaktır.

3. Mikrobiyal Kontaminasyonun Etkileri: Çalışma, mikrobiyal kontaminasyonun boya ürünleri üzerindeki etkilerini ve potansiyel sağlık risklerini ayrıntılı bir şekilde inceleyecektir. Sonuçlar, mikrobiyal kontaminasyonun ürün kalitesi, renk değişimi ve kötü koku oluşumu gibi sorunlara nasıl yol açtığını ve müşteri memnuniyetini nasıl etkilediğini ortaya koyacaktır.

4. Uygulanabilir Öneriler: Araştırma, boya endüstrisinde mikrobiyal risklerin yönetimi için uygulanabilir öneriler sunacaktır. Bu öneriler, diğer şirketlerin ve endüstri profesyonellerinin mikrobiyal kontaminasyonla mücadele etmek için alabileceği önlemleri içerecektir.

Beklenen sonuçlar, Jotun'un mikrobiyal mükemmeliyet yaklaşımının boya endüstrisinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Şirketin benimsediği stratejiler ve uygulamalar, mikrobiyal kontaminasyonu etkili bir şekilde önlemeye ve kontrol etmeye yardımcı olmaktadır. Bu da ürün kalitesi ve güvenilirliğini artırırken, tüketici memnuniyetini ve endüstri itibarını güçlendirebileceği anlamına gelmektedir.

Ancak, araştırmanın tamamlanmamış olması nedeniyle bu sonuçlar geçicidir ve daha fazla analiz ve doğrulama gerektirmektedir. Ayrıca, diğer mikrobiyal kontrol yöntemleri ve inovasyonların da dikkate alındığı geniş bir bakış açısı sunulmalıdır.

Sonuç olarak, boya endüstrisinde mikrobiyal kontaminasyonun önlenmesi ve kontrolü, ürün kalitesi, tüketici memnuniyeti ve endüstri performansı için hayati öneme sahiptir. Jotun'un mikrobiyal mükemmeliyet yaklaşımı, bu soruna çözüm bulmak için umut verici bir strateji sunmaktadır. Ancak, ileride yapılacak olan daha kapsamlı araştırmalarla bu sonuçların doğrulanması ve genelleştirilmesi gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: mikroorganizma, maya, küf, bakteri, kontaminasyon, tür tanımlama, koruyucular

Kaynakça

1. Obidi, O. F., et al. "Microbial evaluation and deterioration of paints and paint-products." *Journal of Environmental Biology* 30.5 (2009): 835.

2. Vore, R. D., and J. A. Pierce. "Preservation of paint formulations." *Preservation of Surfactant Formulations* (1995): 185-211.

3. Samyn, Pieter, Joey Bosmans, and Patrick Cosemans. "Current Alternatives for In-Can Preservation of Aqueous Paints: A Review." *Materials Proceedings* 7.1 (2021): 18.

4. Ravikumar, H. R., Shwetha S. Rao, and C. S. Karigar. "Biodegradation of paints: a current status." *Indian Journal of Science and Technology* 5.1 (2012): 1977-1987.

5. Kharadi, N.; Mistry, R. Economic Impact of Losing Effective In-Can Preservatives; International Association for Soaps, Detergents and Maintenance Products: London, UK, 2018.

6. Müller, A.; Schmal, V.; Gschrei, S. Survey on Alternatives for In-Can Preservation for Varnishes, Paints and Adhesives; Federal Institute for Occupational Safety and Health: Berlin, Germany, 2020.

7. Eco-friendly production of waterborne paint, Eco-friendly production of water-based paint (mst.dk)

8. European Chemicals Agency (ECHA), 2020. Biocidal Products Regulation. https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/biocidal-active-substances).

9. Ogbulie, J. N., and I. O. C. Obiajuru. "Microbial deterioration of surface paint coatings." Global Journal of Pure and Applied Sciences 10.4 (2004): 485-490.

10. Viktoryová, N., Szarka, A., & Hrouzková, S. (2022). Recent Developments and Emerging Trends in Paint Industry Wastewater Treatment Methods. Applied Sciences, 12(20), 10678.

11. Ahmed, J.; Thakur, A.; Goyal, A. Industrial Wastewater and Its Toxic Effects. In Biological Treatment of Industrial Wastewater; Royal Society of Chemistry: London, UK, 2021; pp. 1–14.

EPİLEPSİ - TEŞHİS, GÖRÜNTÜLEME VE TEDAVİSİNDE KULLANILABİLECEK PEPTİTLERİN MODELLENMESİ

Gülşah Gül [1], Özge Şensoy [2], Sefer Baday [3], Sevgi Gülyüz [1] & Özgür Yılmaz [1,*]

[1] 3B Mükemmeliyet Merkezi Tübitak MAM
[2] Biyomedikal Mühendisliği Istanbul Medipol Üniversitesi
[3] Bilişim Enstitüsü Istanbul Teknik Üniversitesi
yilmaz.ozgur@tubitak.gov.tr

Özet

Epilepsi, beyin nöral ağlarındaki uyarma-inhibisyon dengesindeki değişikliklerle ilişkilendirilen yaygın bir nörolojik bozukluktur. GABA (A) reseptörü tarafından yürütülen nörotransmisyon, inhibitör nörotransmisyonunun en yaygın şeklidir. Ayrıca GABA (A) reseptörü, epilepsinin hem patofizyolojisinde hem de tedavisinde önemli ölçüde yer aldığından, uzun süredir nöbet önleyici ilaçlar için birincil hedef olmaktadır. GABA (A) nörotransmisyonunun inhibitör devrelerindeki moleküler rolünün açığa çıkarılması epileptik patolojinin altında yatan ağ işlev bozukluğunu giderebilen hassas tedavilerin geliştirilmesini sağlayacaktır. Bu bağlamda önerilen projede, moleküler doklama ve moleküler dinamik metotları kullanılarak epilepsi reseptörlerine spesifik, yüksek afinite gösteren moleküllerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Proje kapsamında ilaç veya radyoligand alternatifi olarak biyouyumluluğu, biyoaktifliği ve toksisite göstermemesi sebebiyle peptit molekülleri kullanılmıştır. Öncelikle ligand bağlı olmayan GABA (A) kristal yapısı model bir membran sistemi içinde dengelenmiştir. Epileptik odaklarda test edilmek üzere rastgele 100000 peptit sekansı oluşturulmuştur. Daha önce makine öğrenimi yöntemleriyle geliştirilmiş web sunucuları kullanılarak oluşturulan peptit moleküllerinden kan-beyin bariyerini geçebilenler tespit edilmiştir. Bu peptit moleküllerinin epilepside ilaç hedefi olarak belirlenen GABA (A) alt birimlerindeki benzodiazepin bölgelerine yönelik afinitesi moleküler kenetleme yoluyla test edilmiştir. Benzodiazepin bölgelerine yüksek afinite gösteren peptitlerin moleküler dinamik simülasyonları aracılığıyla reseptöre bağlanma stabilitesi, membran boyunca iyon geçişi üzerindeki etkisi ve reseptörü inhibisyon seviyesi analiz edilmektedir. Modelleme çalışmasında uygun olduğu belirlenen peptit sekanslarının potansiyeli deneysel olarak test edilecektir.

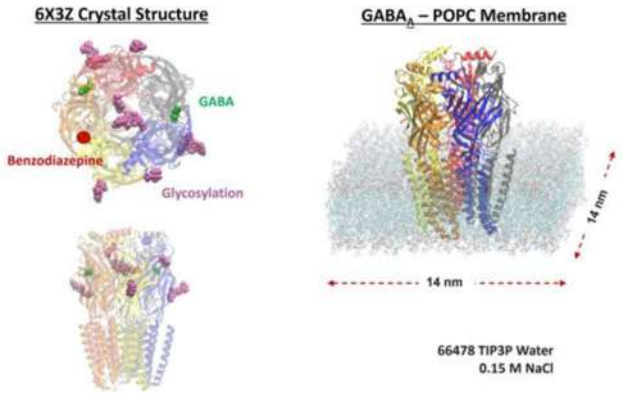
Problem Durumu

Günümüz teknolojisi, her hastalığın erken teşhisine ve ilerlemesinin yavaşlatılmasına veya durdurulmasına yönelik çalışmalara odaklanmıştır. Erken tanıyla birlikte tedaviyi kolaylaştırmak, tedavi şansını artırmak ve tedavi giderlerini azaltmak son derece mümkündür. Epilepsi hemen her yaşta görülebilen uzun süreli tedavi ve izleme gerektiren bir hastalıktır. Yaşam kalitesini oldukça etkilemektedir ve tedavi için kanıta dayalı veriler çok sınırlıdır. Hastalığın tanı ve teşhisiyle ilgili epileptojenik bölgelerin birçok modelleme ve nörogörüntüleme sistemiyle tespitine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Epilepsi etiyolojisi, patofizyolojisi ve antiepileptik ilaçları (AED'ler) üzerinde yapılan çalışmalarla şimdiye kadar geliştirilen 30 antiepileptik ilaç olmasına rağmen, hastaların yaklaşık

%30'unda, epilepsi heterojenitesinin farklı olmasından dolayı hastalık tam olarak kontrol altına alınamamıştır (Brodie vd., 2012; Pitkänen vd., 2016; Espinosa-Jovel vd., 2018). Epileptojenik sürecin spesifik biyobelirteçlerinin yetersiz kalması ve anlaşılma zorluğunun olması da hastalığa yönelik yapılan araştırmaların başlıca kısıtlamalarındandır (Engel vd., 2013). Mevcut projede, hastalığın erken safhada tespitini ve tedavisini sağlayacak hedefe yüksek afinite gösterebilen ve kan-beyin bariyerini geçebilen moleküllerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Geliştirilen moleküller platform kapsamındaki ilgili deneysel çalışmalara kaynaklık edecektir.

Yöntem

GABA(A) proteininin kristal yapısı protein veri bankasından indirilmiştir. Schrödinger programı Protein Preparation Wizard modülü ile amino asitlerin protonasyon durumlarına göre hidrojen atomları eklenmiştir. Kenetleme çalışmaları için benzodiazepinin hücre zarı dışı alanda kalan bağlanma bölgesindeki aktif kalıntılar belirlenmiştir (Djebali vd., 2022). Sanal tarama işlemi için rastgele 100000 tane 6 amino asitten oluşan peptit sekansı oluşturulmuştur. 6 amino asitlik peptitlerin seçilmesinin nedeni sonraki aşamalarda sentezlenmelerinin kolay olması ve doklama programlarının kısa peptitler için uzun peptitlere göre daha iyi sonuç vermesidir. Kan-beyin bariyerini geçme tahminleri yakın zamanda geliştirilen makine öğrenme algoritması ile tahmin yapan BBPpred sunucusu ile yapılmıştır (http://bbppred.xialab.info/) (Dai vd., 2021). ADCP (Autodock Crank Pep) programı ile kan-beyin bariyerini geçebilen peptitler için bağlanma hesapları gerçekleştirilmiştir (Zhang vd., 2019). ADCP özellikle peptit kenetleme hesapları için geliştirilmiş olan bir programdır ve yapılan test (benchmark) çalışmalarında iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bu 100000 peptit sekansı içinde yüksek skora sahip olan peptitler daha sonra 100 ns'lik moleküler dinamik simülasyonları ile incelenecektir. Moleküler dinamik simülasyonları CHARMM36 kuvvet alanı kullanılarak GROMACS programı ile sabit sıcaklık (310 K) ve basınç (1 atm) altında gerçekleştirilecektir. Simülasyon yörüngelerinde RMSD (root mean square deviation) analizleri yapılarak peptitlerin stabil olup olmadığı belirlenecektir.



Şekil 1. GABA(A) proteininin üç boyutlu yapısı ve oluşturulan membran simülasyon sistemi.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

GABA(A) kristal yapısı uygun protonasyon seviyesine göre hazırlanıp GABA ligandının varlığında ve yokluğunda model POPC membranı içerisinde 0.15 M NaCl tuz konsantrasyonuyla 500 ns boyunca

dengelenmiştir. Simülasyon süresince GABA ligandının bağlanma bölgesi olan GABA(A) α/β arayüzeylerine tutunma kararlılığı RMSD analiziyle ölçülmüştür. Ayrıca GABA(A) arabirimlerinin transmembran bölgesinde ve hücre zarı dışı alanda kalan bölgelerinin dinamik evrimi incelenerek heteropentamer yapının korunduğu tespit edilmiştir. Proje kapsamında ele alınacak PET görüntüleme tekniğinde radyonüklid atom etiketli peptitler önemli rol oynamaktadır. Söz konusu peptitler, çeşitli insan hastalıklarını nicel olarak tespit etme ve bölgeye özel karakterize etme yeteneklerine sahip olması nedeniyle klinik potansiyele sahiptir. Radyo etiketleme için farklı tekniklerin karşılaştırılması ve peptitlerin biyolojik özellikleri dikkate alınmaktadır. Bu bağlamda küçük reseptör bağlayıcı peptitler güncel olarak reseptör görüntüleme ve tümör hedefleme için tercih edilmektedir. Nörogörüntüleme ajanlarının ve nöroterapötiklerin geliştirilmesinde ve çeşitlendirilmesindeki en sınırlayıcı faktör ise kan-beyin bariyerinden kolaylıkla geçememeleri durumudur. Bu nedenle rastgele oluşturulan 100000 peptit sekansı BBPpred web sunucusu ile taranarak bunlardan 72582'sinin kan-beyin bariyerini geçebildiği tespit edilmiştir. Bu kan-beyin bariyerini geçebildiği tespit edilen peptit molekülleri moleküler doklama yoluyla GABA(A) benzodiazepin aktif bölgelerine bağlanma afinitesi yönünden taranmıştır. Taranan moleküllerden ilgili reseptör bölgesine yüksek bağlanma afinitesi gösteren peptitler belirlenmiştir. Belirlenen peptitlerin model membran sistemi içerisinde stabil ve kararlı bir şekilde reseptöre bağlanıp bağlanmadığı araştırılacaktır. Ayrıca peptit bağlı reseptörün konformasyonunda hangi seviyede inhibisyon olduğu ve ligand bağlanmasının membran boyunca iyon geçişini etkileyip etkilemediği gözlemlenecektir. Simülasyon boyunca kararlı ve stabil vaziyette bağlılık gösteren peptitler ise projenin sonraki aşaması olan sentez ve karakterizasyon kısmı için kullanılacaktır. Genellikle modelleme çalışmalarında doğal aminoasitler tercih edilecek olmasına rağmen kan-beyin bariyerini geçebilecek kısa sekansta peptitlerin elde edilmesinin güç olduğu durumlarda doğal olmayan aminoasitler de lipofilik karakterin arttırılması konusunda göz önünde bulundurulacaktır.

Anahtar Kelimeler: epilepsi, GABA(A) reseptörü, peptit, moleküler doklama, moleküler dinamik

Kaynakça

Brodie, M. J., Barry, S. J. E., Bamagous, G. A., Norrie, J. D., & Kwan, P. (2012). Patterns of treatment response in newly diagnosed epilepsy. Neurology, 78(20), 1548-1554.

Dai, R., Zhang, W., & Tang, W. vd. (2021). BBPpred: sequence-based prediction of blood-brain barrier peptides with feature representation learning and logistic regression. Journal of Chemical Information and Modeling, 61, 525-534.

Djebaili, R., Kenouche, S., Daoud, I., Melkemi, N., Belkadi, A., & Mesli, F. (2022). Investigation of [3H]diazepam derivatives as allosteric modulators of GABA(A) receptor α1β2γ2 subtypes: combination of molecular docking/dynamic simulations, pharmacokinetics/drug-likeness prediction, and QSAR analysis. Structural Chemistry, 1-33.

Engel Jr, J., Pitkänen, A., Loeb, J. A., Edward Dudek, F., Bertram III, E. H., Cole, A. J., ... & Vezzani, A. (2013). Epilepsy biomarkers. Epilepsia, 54, 61-69.

Espinosa-Jovel, C., Toledano, R., Aledo-Serrano, Á., García-Morales, I., & Gil-Nagel, A. (2018). Epidemiological profile of epilepsy in low income populations. Seizure, 56, 67-72.

Pitkänen, A., Löscher, W., Vezzani, A., Becker, A. J., Simonato, M., Lukasiuk, K., ... & Beck, H. (2016). Advances in the development of biomarkers for epilepsy. The Lancet Neurology, 15(8), 843-856.

Zhang, Y., & Sanner, M.F. (2019). AutoDock CrankPep: combining folding and docking to predict protein-peptide complexes. Bioinformatics, 35, 5121-5127.

TARÇIN ESANSİYEL YAĞININ KİTOSAN VE KİTOSAN/JELATİN İLE ENKAPSÜLASYONU

Rabia Turan* & Yaşar Andelib Aydın

Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
rabiaturan1994@hotmail.com

Özet

Esansiyel yağlar, terpenler, fenoller vb. biyoaktif bileşenlerce zengin olup, özgün bileşenleri sayesinde antimikrobiyal özellik taşıyabilmektedir. Ancak etken maddelerin UV, ısı gibi çevresel koşullar nedeniyle bozunması antimikrobiyal etki süresini sınırlandırır. Biyoaktiviteyi korumada etkili yöntemlerden biri enkapsülasyondur. Enkapsülasyonda nanopartiküler sistemlerin kullanılması yapısal kararlılığı arttırabilmektedir.

Kitosan, toksik olmaması, biyouyumluluğu, biyobozunurluğu ve film oluşturma özelliği sayesinde ilaç taşıyıcı sistemler, yara örtüleri ve gıda koruyucu filmlerin sentezlenmesi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Biberiye, kekik vb. uçucu yağ katkılı kitosan ve kitosan/biyopolimer filmlerinin antimikrobiyal özellik gösterdikleri ispatlanmıştır. Jelatin; biyouyumluluk, toksisite ve film oluşturma özellikleri bakımından bu filmlerde değerlendirilen biyopolimerler arasındadır.

Bu çalışmada, tarçın (*Cinnamomum zeylanicum*) uçucu yağının kitosan ve kitosan/jelatin ile enkapsüle edilmesi yoluyla nanopartiküler taşıyıcıcı sistemlerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. Enkapsülasyonda iyonik jelasyon metodu kullanılmış; süreç parametrelerinin (çapraz bağlayıcı derişimi, yüzey aktif madde türü, polimer/yağ oranı, karıştırma hızı, kitosan/jelatin oranı) enkapsülasyon verimi ve yağ tutma kapasitesi üzerindeki etkileri irdelenmiştir. Nanopartiküller, Dinamik Işık Saçınımı(DLS), Taramalı Elektron Mikroskobu analizi(SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi(FT-IR) ile karakterize edilmiştir.

Sonuçlara göre, kitosan ile enkapsülasyonda %20,6 verim ve 0,023 g /g yağ tutma kapasitesi elde edilirken, jelatinin yapıya katılımı sonucunda %80,9 verim ve 0,078 g/g yağ tutma kapasitesine ulaşılmıştır. Küresel morfolojiye sahip nanopartiküler sistem 4 günlük süre içerisinde kontrollü salım sağlamıştır.

Problem Durumu

Dünyada artan nüfusun sağlık ve ekonomik endişelerinden dolayı sentetik bazlı malzemeler yerine doğal, biyobozunur, antimikrobiyal alternatif ürünler aranmaya başlanmıştır. Günümüzde bu talepler doğrultusunda pek çok arayış içine girilmiştir. Özellikle mikroorganizmalar üzerinde geniş bir etki spektrumuna sahip esansiyel yağların bu özelliğinin kullanılabilme imkânlarının yararlı olabileceği çalışmalarla belirtilmiştir. Esansiyel yağların biyoaktivitesinin uçucu madde bileşimi ile ilişkili olduğu

sonucuna ulaşılmış ve bu biyoaktif bileşenlerin enkapsülasyon teknolojisi ile koruma altına alınması önerilmiştir.

Esansiyel yağların enkapsülasyonunda farklı kapsülleme teknolojileri ve farklı bitkilerin uçucu yağları kullanılarak çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda yüksek verim ve yağ tutma kapasitesi elde edilmesinin yanı sıra, kararlı salım özellikleri elde edilmesi ve antimikrobiyal aktivitenin korunması hedefleri gözetilmektedir.

Nanoenkapsülasyon işleminde genellikle doğal ve sentetik polimerler, proteinler, karbonhidratlar ve lipozomlar kaplama materyali olarak tercih edilmektedir. Kitosan toksik olmayan, biyouyumlu ve biyobozunur bir doğal polimerdir. Kitosan filmlerinin çok iyi oksijen bariyeri oluşturduğu, dayanıklı ve yarı geçirgen nitelikli olduğu bilinmektedir. Bu özellikleri dolayısıyla kitosan, ilaç taşıyıcı sistemlerinde, tıbbi biyomalzemelerin üretiminde ve gıda koruyucu ambalaj sistemlerinin geliştirilmesinde öne çıkmaktadır. Kolajenden elde edilen jelatin ise kolay bulunan, düşük maliyetli, biyouyumlu ve toksik nitelik taşımayan doğal bir polimer olması dolayısıyla, ilgili uygulamalarda kitosan ile değerlendirilebilmektedir. Biyopolimer karışımlarının kullanılması kimyasal ve fiziksel özelliklerin uyarlanması, ısıl, mekanik ve kimyasal dayanıklılığın arttırılması gibi avantajlar sağlayabilmektedir.

Esansiyel yağ enkapsülasyonu alanındaki çalışmalar incelendiğinde, enkapsülasyon veriminin ve yağ tutma oranlarının, yağ-polimer yapısı, yöntem ve deneysel koşullara bağlı olarak %25-90 gibi geniş bir aralıkta değişkenlik gösterdiği saptanmıştır.

Bu çalışmada ülkemizde de yetiştirilmekte olan tarçın bitkisinin esansiyel yağının antimikrobiyal özelliklerinin uzun vadede kullanımı için kitosan ve kitosan/jelatin ile enkapsülasyonu amaçlanmıştır. Süreç parametrelerinin optimize edilmesi ile tarçın esansiyel yağının en az %80 verim ile enkapsüle edilmesi beklenmiş; enkapsülasyon işlemi neticesinde uçucu yağın antimikrobiyal özelliğinin çevresel etkenlere karşı korunması ve aktif bileşenlerin kontrollü salınımının sağlanması hedeflenmiştir.

Yöntem

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Tarçın uçucu yağı satın alınmış ve bileşimi gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) yöntemi ile belirlenmiştir.

Enkapsülasyon iyonik jelasyon metodu ile gerçekleştirilmiş, çapraz bağlayıcı olarak sodyum tripolifosfat (TPP) kullanılmıştır. TPP konsantrasyonu 1:2,5-1:5,0 aralığında 6 farklı seviyede, karışım içindeki uçucu yağ bileşimi %0-1,25 arasında 5 farklı seviyede çalışılmıştır. Yüzey aktif madde olarak Labrasol veya Labrafil (Gattefosse) değerlendirilmiş; sentezlenen nanopartiküllerin yağ enkapsülasyon verimi ve enkapsülasyon oranı tespit edilmiştir. Tarçın yağı yüklenmiş kitosan nanokapsüllerinin sentezinde en yüksek verimi sağlayan şartlar korunarak, kitosan/jelatin ikili polimer sistemi uygulanmış; kitosan/jelatin oranının (1:1,0 ve 1:0,5) morfoloji ve enkapsülasyon verimi üzerindeki etkileri irdelenmiştir. Sentezlenen nanopartiküller +4°C'de buzdolabında saklanmıştır.

En yüksek verimin sağlandığı koşullarda sentezlenen nanopartiküllerin raf ömürleri 3 aylık periyod içerisinde düzenli aralıklarla tayin edilmiştir. Yağ salım profili fosfat tampon tuz çözeltisi (PBS)-alkol çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında belirlenmiştir. Uçucu yağ derişimi UV-vis spektrofotometre ile 225 nm'de ölçülmüştür. Antimikrobiyal etkinin gözlemlenebilmesi için sentezlenen nanopartiküller kitosan/jelatin kaplama çözeltisi içerisinde dağıtılmış ve çilek meyvesi üzerine uygulanmıştır. Mikrobiyal gelişim 6 gün boyunca gözlemlenmiştir.

Morfolojik özellikler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Partikül boyutu, polidispersite indeksi ve yüzey yükü gibi özellikler dinamik ışık saçılımı (DLS) analizi ile kimyasal bağ yapısı ise Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile irdelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında uçucu yağ yüklenmiş nanopartiküller ile alanında değerlendirilebilecek özgün bileşimde bir kompleks ürün sentezlenmiştir. Çalışmada kullanılan tarçın (Cinnamomum zeylanicum) uçucu yağının biyoaktivitesini uzun vadede koruyabilen ve kontrollü salımını sağlayan kitosan ve kitosan/jelatin yapısında nanopartiküler taşıyıcı sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemin gıda koruyucu kaplamalarında kullanılabileceği gösterilmiş olmakla beraber, antimikrobiyal özelliklerin model mikroorganizmalar temel alınarak tespitinin ardından ilaç, sağlık, kozmetik vb. alanlarda film ve kaplamalarda kullanılma potansiyeli taşıdığı düşünülmektedir. Böylece bize gelecek çalışmalar içinde geniş perspektifte katkı sağlayabilecek veri tesis edilmiştir. Aynı zamanda çalışma sonucunda geliştirilen malzemenin bir endüstriyel süreçte değerlendirilmesi mümkündür ve ayrıca, yöntemin ve malzemenin farklı uçucu yağlar veya enkapsülasyonda kullanılan farklı kaplama materyali(kitosan/jelatin) ile farklı uygulamalarının da araştırılması söz konusu olabilir. Böylelikle çalışmanın yeni araştırma ve geliştirme faaliyetlerine yön vermesi söz konusu olabilir.

Enkapsülasyon verimi 1:0,6 polimer/yağ oranı korunarak, 1:3.75 polimer/TPP çapraz bağlayıcı oranında ve yüzey aktif madde olarak Labrasol kullanılması şartlarında %20 seviyesine ulaşmıştır. Karıştırmanın ultrasonik şartlarda %25 genlik ile gerçekleştirilmesi verim artışı sağlamış; son olarak yapıya jelatinin eklenmesi ile de verim %80,9'a kadar geliştirilebilmiştir. Kitosan ile enkapsülasyonda yağ tutma kapasitesi 0,023 g yağ/g polimer olarak kaydedilirken, jelatinin yapıya katılımı sonucunda 0,078 g/g yağ tutma kapasitesine ulaşılmış ve sentezlenen nanopartiküller ile etkin uygulamalar yapılmıştır. İlk olarak küresel morfolojiye sahip nanopartiküler sistem 4 günlük süre içerisinde kontrollü salım sağladığı gözlemlenmiştir.

Ardından analiz aşamasında sentezlenen partiküller UV-vis spektroskopisi ile esansiyel(uçucu) yağ derişimi ölçülmüş, dinamik ışık saçılımı (DLS) ile partikül boyutu tayin edilmiş, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi sonucunda oluşan partiküllerin düzgün morfolojik yapıda olduğu tespit edilmiş ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) analizi ile de yağ-polimer arasındaki yapısal etkileşimler ortaya koyulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Cinnamomum zeylanicum, esansiyel yağ, kitosan, jelatin, enkapsülasyon

Kaynakça

Jyothi, N.N., Prasanna, P.M., Sakarkar,S.N., Prabha, K.S., Ramaiah,P.S., Srawan, G.Y., (2010). Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency, Journal of Microencapsulation, 1464-5246.

M.A. Istúriz-Zapata, M. Hernández-López, Z.N. Correa-Pacheco, L.L. Barrera-Necha., (2020). Quality of cold-stored cucumber as affected by nanostructured coatings of chitosan with cinnamon essential oil and cinnamaldehyde, Article 109089.

Y. Chu, C.C. Gao, X. Liu, N. Zhang, T. Xu, X. Feng, Y. Yang, X. Shen, X. Tang., (2020).Improvement of storage quality of strawberries by pullulan coatings incorporated with cinnamon essential oil nanoemulsion, Article 109054.

Gómez-Estaca J., López de Lacey A., López-Caballero M. E., Gómez-Guillé M. C., Montero P., (2010). Biodegradable gelatine-chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation. Food Microbiology, 27: 889-896.

Etxabide, A., Uranga, J., Guerrero, P., Caba, K. D., (2017). "Development of active gelatin films by means of valorisation of food processing waste: A review Food Hydrocolloids", 192-198.

Shu, X.Z. and Zhu, K.J., (2002). "The İnfluence of Multivalent Phosphate Structure on the Properties of Ionically Cross-Linked Chitosan Films for Controlled Drug Release", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 54: 235-243.

BALLIBABA PEROKSİDAZ ENZİMİNİN BOYAR MADDE RENK GİDERİM PERFORMANSININ ARAŞTIRILMASI

E. Hande Alıcı* & Gülnur Arabacı

Biyokimya Sakarya Üniversitesi
ealici@sakarya.edu.tr

Özet

Sentetik boyalar, ışığa ve yıkamaya karşı yüksek dayanıklılık ve mikrobiyal saldırılara karşı direnç gibi özelliklerinden dolayı endüstride kullanılmaktadırlar. Yine tüm bu özellikleri nedeniyle, kolayca bozunmazlar ve geleneksel atık su arıtma yöntemleriyle kolaylıkla uzaklaştırılamazlar [1-5]. Dolayısıyla, dirençli boyaları tekstil atıklarından uzaklaştırmak için etkili ve sürdürülebilir yöntemlerin araştırılması önemli bir konudur [6]. Bitki peroksidazları, geniş bir tekstil ve tekstil dışı sentetik boya yelpazesi içeren atık suların arıtımı için kolayca bulunabilen, ucuz ve çevre dostu biyokatalizörlerdir [7].

Bu çalışmada, sulu ortamdaki Bromophenol blue boyasının enzimatik renk giderimi araştırılmıştır. Enzim kaynağı olarak ballıbaba bitkisi kullanılmış olup, bu bitkiden ekstrakte edilen peroksidaz enziminin boya giderim performansı belirlenmiştir. İlk olarak, peroksidaz ballıbaba bitkisinden homojenizasyonla ekstrakte edilmiştir. Sonrasında elde edilen ham enzim, son konsantrasyonu 100 mg/L olan boya çözeltisiyle muamele edilip spektrofotometrik yöntemle renk giderimi belirlenmiştir. Renk giderim aktivitesi, muamele edilmemiş boya çözeltisi baz alınarak % aktivite olarak hesaplanmıştır. Boya giderimi çalışması asidik, nötral ve bazik olmak üzere üç farklı pH değerinde ve zamana bağlı olarak test edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre ballıbaba peroksidazı asidik pH'ta etkili bir şekilde renk giderimi için kullanılabilirken, nötral ve bazik pH değerlerinde aktivite gözlenmemiştir. Bununla birlikte enzim 30 dk gibi kısa bir sürede Bromophenol blue boyası için %57,3'lük bir giderim sağlamıştır.

Problem Durumu

Sentetik boyalar, ışığa ve yıkamaya karşı yüksek dayanıklılık ve mikrobiyal saldırılara karşı direnç gibi özelliklerinden dolayı endüstride kullanılmaktadırlar. Yine tüm bu özellikleri nedeniyle, kolayca bozunmazlar ve geleneksel atık su arıtma yöntemleriyle kolaylıkla uzaklaştırılamazlar. Genellikle farklı boyalara sahip tekstil ve boyarmadde sanayi atıklarının arıtımında kullanılmakta olan aktif karbon ile adsorpsiyon, koagülasyon, oksidasyon, indirgeme, çökeltme, elektrokimyasal arıtma gibi bazı fizikokimyasal yöntemler yüksek maliyetleri, düşük verimlilikleri, toksik kirleticiler, bertaraf sorunları ve çok çeşitli boyalara uygulanamamaları nedeniyle pek uygun değildirler [1-5]. Dolayısıyla, dirençli boyaları tekstil atıklarından ayrıştırmak ve uzaklaştırmak için etkili ve sürdürülebilir yöntemlerin araştırılması, renkli atıkların su kütlelerine boşaltılmasından kaynaklanan artan çevre ve sağlık endişeleri nedeniyle önemli bir araştırma konusudur. Bitki kaynaklı peroksidazlar, yüksek verimli operasyon için sürekli bir proses sunma kapasitesi ile renkli atık suların sürdürülebilir arıtımı için

güvenilir bir biyo-kaynağı temsil etmektedirler [6]. Bitki peroksidazları, geniş bir tekstil ve tekstil dışı sentetik boya yelpazesi içeren atık suların arıtımı için kolayca bulunabilen, ucuz ve çevre dostu biyokatalizörlerdir [7].

Yöntem

Bu çalışmada sulu ortamdaki Bromophenol blue boyası için enzimatik renk giderimi araştırılmıştır. Enzim kaynağı olarak ballıbaba bitkisi (*Lamium purpureum*) kullanılmış olup, bu bitkiden ekstrakte edilen peroksidaz enziminin boya giderim aktivitesi farklı koşullarda belirlenmiştir. İlk olarak peroksidaz enzimi ballıbaba bitkisinden homojenizasyonla ekstrakte edilmiştir. Sakarya Üniversitesi kampüs arazisinden toplanan eflatun çiçekli ballıbaba bitkisinin yaprak ve çiçek kısımlarından toplam 20 gram alınarak, %0,5 polivinil pirolidon ve 1 mM askorbik asit içeren 60 mL 0,1 M pH 7 fosfat tamponu ile hazırlanan çözelti içerisinde blender yardımıyla 5 dakika boyunca parçalanmıştır. Elde edilen homojenat 4 kat tülbetten süzülüp hücre artıkları uzaklaştırılmış ve elde edilen filtrat 5.000 rpm'de 15 dk santrifüjlenmiştir. Bu işlemler sonucunda elde edilen süpernatant, ham enzim ekstraktı olarak çalışmalarda kullanılmıştır. Sonrasında elde edilen ham enzim ekstraktı, son konsantrasyonu 100 mg/L olan boya çözeltisiyle muamele edilip spektrofotometrik yöntemle renk giderimi belirlenmiştir. Renk giderim aktivitesi, muamele edilmemiş boya çözeltisi baz alınarak % aktivite olarak hesaplanmıştır. Boya giderimi çalışması asidik, nötral ve bazik olmak üzere üç farklı pH değerinde ve zamana bağlı olarak test edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Elde edilen sonuçlara göre ballıbaba ham peroksidaz enzimi asidik pH'ta başarılı ve etkili bir şekilde bromophenol blue boyasının renk giderimini gerçekleştirmiştir. Enzim, nötral pH değerinde yok denebilecek kadar düşük bir aktivite sergilerken, bazik pH değerinde aktivitesini tamamen kaybetmiştir. Gerçekleştirilen pH optimizasyon çalışmasında asidik pH için 0,1 M pH 4 sitrat tamponu, nötral pH için 0,1 M pH 7 fosfat tamponu ve bazik pH için 0,1 M pH 8 tris tamponu kullanılmıştır. Boya giderim aktivitesi her üç pH değerinde ayrı ayrı belirlenmiştir. Bununla birlikte boya giderim aktivitesinin zamana bağlı değişimi de incelenmiştir. Her bir pH değerinde 0,1 mL ham peroksidaz enzimi, 1 mM H2O2 (hidrojen peroksit) ve 100 mg/L bromophenol blue boyası içeren reaksiyon karışımının başlangıç absorbans değerleri ölçüldükten sonra sırasıyla 30, 60 ve 90 dk'lık inkübasyon sürelerinin ardından absorbans değerlerindeki değişim kaydedilmiştir. Bu ölçümlerin yanında enzim içermeyen hidrojen peroksit kontrol denemeleri de gerçekleştirilmiştir. Hidrojen peroksit iyi bilinen renk açıcı maddelerden biridir fakat peroksidaz enziminin aktivite gösterebilmesi için elektron akseptörü olarak hidrojen peroksite ihtiyacı vardır. Bu nedenle kontrol deneylerine gerek duyulmuştur. Bu amaçla aynı düzeydeki hidrojen peroksit her bir pH değerinde boya çözeltisiyle karıştırılıp başlangıç absorbans değerleri kaydedildikten sonra yine 30, 60 ve 90 dk'lık inkübasyonlar neticesindeki absorbans değerleri kaydedilmiştir. Son olarak % boya giderim aktivitesi her bir enzim ve kontrol denemesi için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Enzim denemelerinden kontrol denemelerinin boya giderimi sonuçları çıkartılarak sadece enzimden kaynaklanan boya giderimi değerlerine ulaşılmıştır. Ballıbaba ham peroksidaz enzimi 30 dk gibi kısa bir reaksiyon süresi sonunda Bromophenol blue boyası için %57,3'lük bir renk giderimi sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Boya giderimi, peroksidaz, ballıbaba, çevre dostu teknoloji

Kaynakça

1. T.S. Shaffiqu, J. Jegan Roy, R. Aswathi Nair, T. Emilia Abraham, Degradation of textile dyes mediated by plant peroxidases, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 102–103, 315-326, 2002.
2. Kaushik, A. Malik, Microbial decolorization of textile dyes through isolates obtained from contaminated sites, Journal of Scientific and Industrial Research, 68, 325–33, 2009.
3. A.P. Fartode, D.V. Parwate, UV photolytic decolorization study of synthetic waste water containing Indigo Carmine dye in presence of H2O2, International Journal of Chemical and Physical Sciences, 3(3), 22–31, 2014.
4. J. Chanathaworn, C. Bunyakan, W. Wiyaratn, J. Chungsiriporn, Photocatalytic decolorization of basic dye by TiO2 nanoparticle in photoreactor, Songklanakarin Journal of Science and Technology, 34(2), 203–210, 2012.
5. F.H. Abdullah, M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Kinetics and optimization of photolytic decoloration of carmine by UV/H2O2, Dyes and Pigments, 75, 194–198, 2007.
6. T. Chiong, S.Y. Lau, Z.H. Lek, B.Y. Koh, M.K. Danquah, Enzymatic treatment of methyl orange dye in synthetic wastewater by plant-based peroxidase enzymes, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(2), 2500-2509, 2016.
7. U. Kalsoom, H.N. Bhatti, M. Asgher, Characterization of Plant Peroxidases and Their Potential for Degradation of Dyes: a Review. Appl Biochem Biotechnol, 176, 1529–1550, 2015.

ÇEŞİTLİ BİYOLOJİK UYGULAMALAR İÇİN ÖZEL MODİFİKASYONLU OLİGONÜKLEOTİTLERİN KİMYASAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Zeynep Kanlıdere

Eczacılık Fakültesi, Temel Bilimler Abd Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesi
zeynep.kanlidere@acibadem.edu.tr

Özet

Deoksiribonükleik asit (DNA), tüm canlılarda ortak olan genetik materyaldir ve yaşamın olduğu her alanda ve seviyede önemli rol taşır. Genetik kodun çözülmüş olması ve gen ile hücresel fonksiyonların bağlantısı anlaşılması ile bu alandaki araştırma geliştirme çalışmaları önem kazanmıştır ve büyük talep görmektedir. Nükleik asitler, çok yönlü özellikleri olması nedeniyle bilimsel araştırmalarda sıklıkla kullanılan bir makromoleküldür. Spesifik baz eşleşmesi yoluyla kendiliğinden çift sarmal yapıya dönüşmesi ve bu sarmal yapının iyi bilinen bir geometrisinin olması en kullanışlı özellikleridir. Nükleik asitler genetik öneminin yanında biyoteknolojiden nanomalzemelere geniş bir alanda giderek daha ilginç ve önemli bir araç haline gelmiştir. Ancak doğal DNA yapısı yalnızca dört nükleotid performansı ile sınırlıdır. Buna karşılık, nükleik asitlerin doğal yapısında birtakım kimyasal modifikasyonlar yapıldığı takdirde performansını ve kullanım alanını genişletmek mümkündür. Günümüzde kimyasal yapısı değiştirilmiş ve işlevselleştirilmiş yeni DNA'ların hazırlanması mümkündür. Oligonükleotit sentez işleminin otomatik bir cihazla kolay bir şekilde yapılabiliyor olması çeşitli kimyasal modifikasyonların DNA'ya ilave edilmesini kolaylaştırmıştır. Çalışmalarımızda omurga yapısı değiştirilmiş nükleik asitler üretilmiştir. Bu çalışmada incelenen omurga yapısı değiştirilmiş nükleik asit homodupleksлerin erime sıcaklıkları ölçülmüştür ve DNA ve RNA dupleksлerinden önemli ölçüde daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğu görülmüştür.

Problem Durumu

Kimyasal yapısı değiştirilmiş DNA, potansiyel olarak tıbbi kimya ve terapide olduğu kadar malzeme biliminde de yaygın uygulama bulabilir. Kimyasal değişiklikler sıklıkla DNA zincirinin 5' veya 3' uçlarında yapılır ve bu tip modifikasyonları taşıyan oligonükleotitleri ticari olarak temin etmek mümkündür. Bununla birlikte, reaktif grupların veya hacim olarak büyük grupların zincirin iç kısmına dahil edilmesi gerektiğinde bu tekniklerde bazı sınırlamalar mevcuttur. Örneğin floresan etiketleme yaparken 5' veya 3' uçları haricinde DNA'nın iç kısmına doğru bağlanması genellikle dupleksin kararlılığını düşürür. Bu zorlukların üstesinden gelmek için DNA'ya kolayca reaktif gruplar ekleyebilen ve daha sonra nihai bir değiştirilmiş ürün elde etmek için verimli ve ortogonal olarak ikinci bir sentez aşamasından geçecek olan yapı taşlarına sahip olmak çok önemlidir.

Diğer bir sorun da oligonükleotitler hücresel deneylerde kullanıldığında nükleaz enzimiyle bozunmaya uğramalarıdır. Performansı en üst düzeye çıkarmak için sarmal yapının kararlılığına ve nükleaz

stabilitisine dikkat edilmelidir ve bu dezavantajları en aza indirmek için çaba gösterilmelidir. Yukarıdaki sorunlara bir çözüm omurga yapısı tamamıyla değiştirilmiş yapay nükleik asitlerin üretilmesidir.

Yöntem

Modifikasyon içeren Fosforamidit Monomerin Hazırlanması: Oligonükleotitlerin sentezi fosforamidit kimyası kullanılarak katı faz sentez yöntemiyle yapılmıştır. Fonksiyonel moleküller DNA sentez cihazının çalışma prensibine uygun olması için fosforamidit monomer formuna dönüştürülmüştür. Elde edilen fosforamidit monomer kolon kromatografisi ile saflaştırıldıktan sonra karakterizasyonu 1H-, 13C- ve 31P- NMR spektroskopisi ve kütle spektrometresi ile yapılmıştır ve doğrulanmıştır.

DNA Sentez Cihazı: Oligonükleotitlerin ve yapay nükleik asitlerin kimyasal sentezi genellikle otomatik katı faz oligonükleotit sentezi ile gerçekleştirilir. Hazırlanan fosforamidit monomer, otomatik DNA sentezleyici ile 8-13mer uzunluktaki oligonükleotit zincirine dahil edilmiştir. Birinci nükleosit, genellikle kontrollü gözenekli bir cam (CPG) olan katı faza 3'-OH grubu aracılığıyla bağlanır. Daha sonra dört basamaktan oluşan sentez döngüsü başlatılır. İstenilen uzunluktaki oligonükleotit dizisini oluşturan sentetik döngü bittikten sonra oligonükleotit katı fazdan ayrılmıştır. Sentezlenen oligonükleotitler HPLC ile saflaştırılmıştır ve kütle spektrometre ile doğrulanmıştır.

Erime Sıcaklıklarının Ölçülmesi: Oligonükleotit duplekslerinin erime sıcaklıkları, UV spektrofotometre sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler 1 cm yol uzunluğundaki kuvars küvet kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dupleks yapıyı oluşturan her iplikçiğin bire bir ölçek (1:1) karışımı, fosfat tampon çözelti içinde hazırlanmıştır. Kuvars küvet kullanılarak 260 nm absorbanstaki değişiklik, sıcaklık artışıyla birlikte kaydedilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapısı değiştirilmiş oligonükleotitlerin sentezlenmesi amacıyla çeşitli fonksiyonel moleküller öncelikle fosforamidit monomer formuna dönüştürülmüştür. Böylece DNA sentez cihazında kullanılabilir hale getirilmiştir. Floresan özelliği olan moleküller ve metal iyonu bağlayabilen organik moleküller fosforamidit monomerlere dönüştürüldükten sonra öncelikle kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Daha sonra 1H-, 13C- ve 31P- NMR spektroskopisi ve kütle spektrometresi ile doğrulanmıştır. Hazırlanan fosforamidit monomerler 8mer ila 13mer nükleobaz uzunluktaki oligonükleotit zincirlerin farklı pozisyonlarına ilave edilmiştir. Böylece, floresan özellikteki moleküller nükleik asitlere dahil edildiğinde, tamamen yeni bir işlevi olan yapay DNA hazırlanmıştır. Bu şekilde işlevselleştirilmiş DNA, kendi özellikleri yanında zincirinin spesifik bölgesinde floresan emisyonu gibi yepyeni bir özellik daha sergilemesi beklenmektedir. Biyolojik uygulamalarda floresan işaretli DNA probların hazırlanmasına yaygın olarak ihtiyaç duyulmaktadır. Aynı şekilde metal iyonu bağlayabilen organik veya inorganik moleküllerin DNA'ya ilave edilmesi ile metal kompleks yapıları oluşturulmuştur. Kimyasal değişiklikler içeren oligonükleotitlerin kararlı dublekslerin oluşumu erime sıcaklıkları (Tm) tespit edilerek incelenmiştir. Yapısı değiştirilmiş DNA dupleksin özellikleri yapısı değiştirilmemiş doğal dupleks ile karşılaştırılarak analiz edilmiştir.

Çalışmalarımızda yukarıda bahsettiğimiz fonksiyonel moleküllerin haricinde omurgası değiştirilmiş nükleik asitler de üretilmiştir. Omurgası değiştirilmiş nükleik asitlerden en bilineni Peptit Nükleik Asitler' dir (PNA). Peptit nükleik asitlerden farklı olarak Glikol nükleik asitler (GNA), Butil (BuNA) nükleik asitler, Threoninol (TNA) nükleik asitler ve Serinol Nükleik Asitlerin (SNA) sentetik yöntemleri çalışılmaktadır. Bu nükleik asitlerin homo- ve hetero- duplekslerinin termal kararlılığı çalışılmaktadır. Bu çalışmada incelenen tüm omurga yapısı değiştirilmiş nükleik asit homodupleksleri, DNA ve RNA duplekslerinden önemli ölçüde daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. Homodupleksleri erime sıcaklıkları TNA>PNA≈GNA≥SNA≫RNA>DNA şeklinde olduğu görülmüştür. Hazırlanan nükleik asitlerin biyolojik, biyokimyasal ve nanoteknolojideki uygulamaları denenmelidir.

Anahtar Kelimeler: Oligonükleotitler, Fosforamidit, Nükleik asit

Kaynakça

Diederichsen U, 2009, "Dynamic Sequence Modification: A Design Principle for Synthetic Informational Oligomers" *Chembiochem,10*, 2717– 9.

Filichev V., Christensen U., Pedersen E. B., Babu B. R., Wengel J., 2004 "Locked Nucleic Acids and Intercalating Nucleic Acids in the Design of Easily Denaturing Nucleic Acids: Thermal Stability Studies" *ChemBioChem*, 5, 1673-1679.

Juskowiak, B. 2011. "Nucleic acid-based fluorescent probes and their analytical potential", *Anal Bioanal Chem.*, 399, 3157-76.

Kanlidere, Z., Jochim, O., Cal, M. and Diederichsen, U. 2016 "DNA Functionalization by Dynamic Chemistry", *Beilstein J. Org. Chem.*, 12, 2136-44.

Kanlidere, Z. 2023 "Template-Directed Incorporation of Functional Molecules into DNA" *ChemBioChem*, 24, e202200554.

Nielsen P. E. 2010 "Peptide nucleic acids (PNA) in chemical biology and drug discovery" *Chemistry & Biodiversity*, 7(4):786-804.

Seeman N. C., 2007 "An overview of structural DNA nanotechnology" *Mol. Biotechnol.*, *37*, 246–57.

Silverman, S.K. 2010. "DNA as a Versatile Chemical Component for Catalysis, Encoding, and Stereocontrol", *Angew Chem Int Ed Engl.*, 49, 7180-201.

SODYUM ALJİNAT-İNÜLİN TEMELLİ BONCUK HİDROJELLERDEN 5-ASA SALINIMININ İNCELENMESİ

Müge Sennaroğlu Bostan

Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
msennaroglu@marmara.edu.tr

Özet

Bu çalışma, sodyum aljinat ile inülinin farklı oranlardaki karışımlarını içeren çözeltilerden CaCl2 içerisinde iyonik jelleşme metoduyla boncuk hidrojellerin hazırlanmasını, bu hidrojellere 5-amino salisilik asit (5-ASA) enkapsülasyonunu ve mide-bağırsak şartlarında jellerden 5-ASA'nın kontrollü salınımını incelemeyi hedeflemiştir. Hazırlanan hidrojellerin mide asidi ortamında etkilenmeden ve salım gerçekleştirmeden, degredasyondan korunarak kolon bölgesine kadar ulaşabilmesi ve kolona ulaştıktan sonra etkin düzeyde kontrollü salım gerçekleştirmesi çalışmanın en önemli başarı ölçütüdür. Hazırlanan hidrojellerin gözlem yolu ve farklı pH lardaki şişme davanışları incelenerek optimum kompozisyonları tespit edilmiş ve belirlenen en uygun kompozisyonlar ile in-vitro ilaç salım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı hidrojel kompozisyonlarının ve artan inulin miktarının jellerin şişme davranışlarını ve 5-ASA enkapsülasyonunu nasıl etkilediği incelenmiş ve saf sodyum aljinat ile hazırlanan hidrojellerle kıyaslanmıştır. Şişme ve salım testleri vücut sıcaklığı olan 37 oC'de ve farklı iki pH değerinde (pH 1.2, pH 7.4) gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar jellerin pH duyarlı olduğunu, artan inulin miktarının jellerin şişme, degradasyondan korunma ve stabilite gibi özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiğini ve hedeflenen bölgede istenen etkide ilaç salımı yaptığını göstermiştir.

Problem Durumu

5-ASA; Crohn hastalığı ve ülseratif kolit gibi inflamatuar bağırsak hastalıklarının tedavisinde kullanılan anti-inflamatuvar bir ilaçtır. 5-ASA'nın ayrıca mide kanserlerinde koruyucu bir görevi olduğu da bilinmektedir. 5-ASA bu hastalıkların tedavilerinde etkin bir ilaç olmasına rağmen, mide asidinde bozunmakta, emiliminin büyük bir bölümü genellikle üst bağırsak bölgesinde hızla gerçekleşmekte ve çok büyük bir bölümü etkin olması gereken kolon bölgesine ulaşmadan vücuttan hızla uzaklaşmaktadır. Bu sebeple 5-ASA'nın bu hastalıkların tedavisinde oral yolla alındığında çok yüksek dozlarda kullanımının gerekliliği oluşmakta ve bu yüksek dozlar istenmeyen birçok yan etkiye sebep olmaktadır. 5-ASA'nin uygun hedefleme yöntemleriyle kolona hedeflendirilmesi ve tedavi etkinliğinin istenen bölgede aktif olması, hem kullanılması gereken dozu önemli ölçüde azaltacak hem de istenilen bölgede etkin tedavi imkânı sunacaktır [1]. Biyo-bozunur polimerler ile enkapsülasyonu, 5-ASA'i mide-bağırsak yolunda karşılaşacağı düşük pH ve hızlı emilim gibi zorlu şartlardan koruyarak, gastrointestinal sistemin üst kısmında salımını önleyebileceği gibi proksimal kolonda salınımını teşvik edici olacaktır. Sodyum aljinat D-manorenik asit ve L-galuronik asit monomerlerinin α-1-4 glikozidik bağlanmasıyla oluşan biyobozunur, biyouyumlu, muko yapışkan ve Ca^{+2} iyonları ile çok kolay bir şekilde çapraz bağlanarak hidrojel oluşturabilen doğal kaynaklardan elde edilen bir biyopolimerdir. Yapılan birçok çalışma düşük

pH'ta bozulmaya karşı dirençli ve etken maddeleri korumak için iyi bir alternatif olduğunu göstermiştir [2]. Inulin ise birçok düzenli olarak tüketilen yiyeceklerde bulunan fruktan esaslı heterojen bir polisakkarittir. Toksik olmayışı, biyo-bozunur ve biyouyumlu olması sebebiyle besin, kozmetik ve ilaç uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. İnulin yapısı sebebiyle mide ve ince bağırsağın üst bölümlerindeki pH seviyelerinde etkilenmeden kalarak doğrudan kolon'a ulaşabilmesi ve sadece bağırsağın son bölümdeki mikroflora ile parçalanabilir olması bakımında oldukça dikkat çekicidir. Stabiliteyi artırması bilinen özelliklerindendir. Hem sodyum aljinat hem de inulinin tüm bu avantajlarını bir araya getirerek, mide asidinden korunacak ve 5-ASA salınımı gerçekleşmeden kolon bölgesine ulaşarak uzatılmış salım gerçekleştirecek daha kararlı ve kontrollü sodyum aljinat-inulin esaslı boncuk hidrojeller üretmek oldukça ümit vaat edicidir [3, 4].

Yöntem

Sodyum aljinat-inulin hidrojelleri iyonotropik jelasyon yönemiyle hazılandı. Sodyum aljinat ile inulinin sulu çözeltileri manyetik karıştırıcıda homojen hale gelene kadar karıştırıldı. Bu karışımlardan 1 mL alınarak 120 rpm de bulunan 40 mL %2 lik CaCL2 çözeltisi içerisine eşit mesafeden damlatıldı. Oluşan ilaçsız boncuk hidrojellerin kararlı hale gelmesi için 30 dk daha manyetik karıştırıcıda bekletildi. Sonrasında süzülerek saf su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kuruyan hidrojellerden 120 rpm 37 oC de pH 1.2 ve pH 7.4 tampon çözeltilerde bekletildi. Jellerin belirlenen zaman aralıklarında çözeltilerden çıkarılarak, kurulanıp hızlıca tartımları alındı ve tekrar çözeltiler içerisine bırakıldı. Bu tartımlardan jellerin şişme dereceleri hesaplandı. ve jellerin şişme dereceleri hesaplandı. 5-ASA enkapsülasyonu için iki farklı yöntem denendi ve her iki yöntem kıyaslanarak ilaç salınımları izlendi. İn vitro ilaç salınım çalışmaları için ilaç yüklenmiş hidrojeller farklı pH değerlerindeki tampon çözeltiler içerisinde 37 C'de 120 rpm'de inkübe edildi. Önceden belirlenen zaman aralıklarında çözeltilerden 2'şer mL numune çekildi ve yerine aynı miktarda tampon çözelti ilave edildi. Numunelerin 5-ASA salınım miktarları UV-Vis spektrofotometresi ile takip edildi.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sodyum aljinat-inulin karışımlarından Ca2+ ile iyonik jelasyon yöntemiyle boncuk hidrojeller başarıyla elde edilmiştir. Hidrojeller; şişme derecesi, stabilite ve kontrollü 5-ASA salınımı açısından incelenmiştir. İnülininin artan miktarlarının hidrojellerin sağlamlığını belli bir orana kadar düzenli olarak artırdığı, fakat belli bir oran üzerinde jellerin küresel yapılarında bozulmalar meydana geldiğini ya da hiç jelleşme gerçekleşmediğini göstermiştir. Elde edilen tüm jeller asidik ortamda düşük şişme davranışına sahipken, bazik ortamda yüksek şişme derecesine ulaşmışlardır. Saf sodyum aljinat ile oluşturulan hidrojeller pH 7.4'teki PBS çözeltisine aktarıldığı andan itibaren hızlıca şişme davranışı göstererek çok kısa süre içerisinde dağılmışlardır. Bu davranışın sodyum aljinatın gözenekli yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bazik ortamda karboksil gruplarının deprotasyonu sonucu iyonik olarak fazlaca yüklenen moleküllerin birbirini itmeye başlaması ve birbirinden uzaklaşması sonucu Ca+2 ile gerçekleşen iyonik çapraz bağlanmanın etkisini kaybettiği ve bunun sonucu olarak hidrojelin dağıldığı değerlendirilmiştir. İnulin ilavesi ile hazırlanan hidrojeller ise PBS ortamında daha geç başlayan, kararlı ve dengeli bir şişme eğilimi göstermektedir. Bu dengeli şişme davranışı jellerin stabilitesi ile de paraleldir. İnulinin jellerin yapısının sağlamlığına ve degredasyona karşı dayanımına

katkısı beklenildiği gibi etkin ve belirgindir. Hidrojellere 5-ASA enkapsülasyonu için iki ayrı yöntem kullanılmış ve değerlendirilmiştir. İlk yönteme göre jeller ilaç çözeltileri içerisinde şişirilerek 5-ASA enkapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple enkapsülasyon verimi jellerin şişme dereceleriyle paraleldir. İkinci yöntemde ise jellere ilaç yüklenmesi jellerin oluşumu sırasında gerçekleştirildiğinden birinci yönteme göre daha yüksek kapasitede ilacın yüklenmesine imkân tanımıştır. İnülin katkısıyla elde edilen hidrojellerde her iki yöntemde de saf sodyum aljinattna elde edilen hidrojellere göre daha yüksek 5-ASA enkapsülasyonu söz konusudur. İnulin ve sodyum aljinata ait fonksiyonel grupların etkileşimi sonucu gözenekli yapının azaldığı ve gözenek boyutlarının küçülmesinin daha sağlam yapıda hidrojel oluşumuna imkân verdiği düşünülmektedir. Daha küçük gözenekli yapı, etken maddenin hidrojel yapısından kaçışını engelleyerek hidrojel yapısına daha sağlam tutunmasını, asidik ve zorlu şartlardan korunmasını ve bağırsak şartlarına zarar görmeden ulaşmasını sağlamaktadır. İnülin ilavesi hidrojellere ekstra stabilite, uzatılmış kontrollü salım ve mide-bağırsak yolundaki zorlu şartlardan korunma özelliği katmıştır. Sadece sodyum aljinattan elde edilen jellerde ise ilaç salımı bazik PBS çözeltisine aktarıldıktan çok kısa bir süre sonra yüksek oranda gerçekleşmiştir. Bu hızlı salınım tedavide istenen etkin tedavi için yetersizdir Sodyum aljinat- inülin oranlarının optimize edilmesiyle, tedavide beklenen etkinliğe ve uzatılmış kontrollü salıma ulaşmak mümkün görünmektedir. Sonuçlar hedeflenen başarı ölçütü ile uyumludur ve bu çalışma yönteminin geliştirilmesiyle elde edilecek hidrojeller 5-ASA'in inflamatuar bağırsak hastalıkları tedavisinde kullanımında önemli ölçüde katkı sağlayacak bir yöntem olma potansiyeline sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Sodyum aljinat, inülin, 5-ASA, iyonik jelasyon

Kaynakça

1. Sardo HS, Saremnejad F, Bagheri S, Akhgari A, Garekani HA, Sadeghi F. A review on 5-aminosalicylic acid colon-targeted oral drug delivery systems. International Journal of Pharmaceutics. 2019;558:367-79.

2. Abasalizadeh F, Moghaddam SV, Alizadeh E, Akbari E, Kashani E, Fazljou SMB, et al. Alginate-based hydrogels as drug delivery vehicles in cancer treatment and their applications in wound dressing and 3D bioprinting. Journal of biological engineering. 2020;14:1-22.

3. Bahadori F, Akinan BS, Akyil S, Eroglu MS. Synthesis and engineering of sodium alginate/inulin core-shell nano-hydrogels for controlled-release oral delivery of 5-ASA. 2019.

4. Mar JM, da Silva LS, Rabello MdS, Biondo MM, Kinupp VF, Campelo PH, et al. Development of alginate/inulin carrier systems containing non-conventional Amazonian berry extracts. Food Research International. 2021;139:109838.

5. Nochos A, Douroumis D, Bouropoulos N. In vitro release of bovine serum albumin from alginate/HPMC hydrogel beads. Carbohydrate Polymers. 2008;74(3):451-7.

6. Norudin NS, Mohamed HN, Yahya NAM. Controlled released alginate-inulin hydrogel: development and in-vitro characterization. AIP Conference Proceedings: AIP Publishing LLC; 2018. p. 020113.

POLİ(B-AMİNO ESTER) ESASLI NANOPARTİKÜLLERİN GEN TAŞIYICI SİSTEM OLARAK TRANSGENEZİSDEKİ ETKİNLİĞİ

Aslı Özçelik [1], Kevser Bal [1], Kamber Demir [2], Mehmet Koray Gök [1,*], Serhat Pabuccuoğlu [2] & Saadet Özgümüş [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Veteriner Fakültesi Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
mkgok@iuc.edu.tr

Özet

Transfeksiyon (gen transferi) bir genin başka bir hücrenin çekirdeğine çeşitli plazmit aracıları ile taşınıp DNA dizilimine yerleştirilmesi olayıdır. Son yıllarda gen transferi alanında kullanılan iki temel vektörden biri olan viral olmayan vektörler, viral vektörlerin yan etkileri değerlendirildiğinde biyogüvenlilik konusunda daha başarı oldukları ortaya konmuştur. Bu sebeple çalışmada, viral olmayan gen taşıyıcı sistem olarak poli(β-amino ester) (PBAE) esaslı nanopartiküler sistemlerin transgenezis alanında uygulamaları gerçekleştirilerek sonuçları değerlendirildi.

Çalışma da 12 adet PBAE sentezlendi ve yapıları Fourier Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile aydınlatılarak ortalama molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi-Boyutlarına Göre Ayırma Kromatografisi (GPC-SEC) kullanılarak belirlendi. Nanopartikül formülasyonlar (nPBAE) nanoçöktürme yöntemi ile oluşturularak, Zetasizer sisteminde partikül boyutları, dağılımı ve zeta potansiyeli değerleri ölçüldü. Uygun özelliklerdeki nPBAE'lerin plasmid DNA (pDNA) ile kompleksleri hazırlandı ve ardından nPBAE'in pDNA bağlayabilme özelliği jel elektroforez ile analiz edildi. nPBAE'lerin transgenezis etkinliği çalışmaları kapsamında floresans mikroskopta ve akan hücre ölçer cihazında, sitotoksisitesi ise insan embriyonik böbrek hücre (HEK293) hatları kullanılarak MTT yöntemi ile incelendi.

Sonuç olarak, bu çalışma ile sentezlenen nPBAE'lerin, diğer viral olmayan gen taşıyıcı sistemlere alternatif biyouyumlu, toksik olmayan sistemler olarak HEK293 hücresinde yüksek in vitro transfeksiyon etkinliğine sahip sistemler olarak kullanılabilirliği saptandı.

Problem Durumu

Günümüzde gen tedavisi, genetik hastalıkların, kanserin, kardiyovasküler hastalıkların ve viral enfeksiyonların tedavisi için büyük bir umut olarak ortaya çıkmıştır [1]. Gen tedavisi sadece hastalıkları tedavi etmeyi amaçlamaz, aynı zamanda rekombinant genetik materyalin çekirdeğe taşınmasını ve böylece protein sentezini aktive eden veya devre dışı bırakan gen ekspresyonunun gerçekleşmesini sağlar [1]. Bu amaçla kullanılan taşıyıcılar (vektörler) viral ve viral olmayan taşıyıcılar olmak üzere ikiye ayrılır. Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde, araştırmacıların transfeksiyon çalışmalarında etkinlik için viral vektörleri tercih ettiği görülmektedir [2]. Bu çalışmalarda özellikle, var olan etkinin iyileştirilmesi için, hücre tipi ekspresyonu, hedeflendirme ve ekspresyon süresi üzerinde

yoğunlaşmıştır. Ancak bu vektörlerin sitotoksisite, immun-duyarlılığı ve özellikle üretim zorlukları gibi zayıf özellikleri nedeniyle kullanımı sınırlı kalmaktadır [3-5]. Bu olumsuz etkilerden dolayı güvenli ve üretimi kolay alternatif bir metot olarak viral olmayan vektörler araştırılmaktadır. Viral olmayan vektörler sınıfında yer alan polimerik esaslı gen taşıyıcı sistemler negatif yüklü DNA molekülünü kompleksleyebilme ve koruyabilme gibi özel avantajlar sağlayabildikleri için ayrıca toksisite bakımından genellikle oldukça düşük etkiye sahip oldukları için transfeksiyon vektörleri olarak oldukça dikkat çekmektedirler [2, 6].

Yöntem

Bu çalışmada, çalışmanın özgün yönünü oluşturan monomerler kullanılarak yeni PBAE esaslı bir gen taşıyıcı nanopartikül formülasyonlarının eldesi için aşağıda yer alan yol haritası belirlenmiştir;

- Gen transferi sistemlerinde viral taşıyıcıların yerini alabilecek, yeni sentetik PBAE esaslı polimerik taşıyıcı sistemin diakrilat monomeri olarak kullanılan trimetilolpropan etoksilat (1 EO/OH) metil eter diakrilat (TEMEDA) sabit tutularak 4 farklı diamin bileşiği ile (1,5-diamino-2-metilpentan, (DAMP), etilendiamin (EDA), 3-amino-1-propanol (AP), N-(2-Hidroksietil) etilendiamin (HEEDA) ile üç farklı ortamda sentez yöntemi ile optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi ve ürünler karakterize edildi.
- Sentez ve karakterizasyon işlemleri sonrası nanopartiküler formülasyonlar uygun özelliklerdeki PBAE'ler kullanılarak hazırlandı ve özellikle gen transfer uygulamalarında önemli olan, zeta potansiyeli, partikül dağılımı ve partikül boyutu gibi özellikleri karşılaştırılmalı olarak incelendi,
- Sitotoksisite analizleri için MTT yöntemi tercih edilmiş olup, transfeksiyonda kullanılacak olan uygun özelliklerdeki PBAE ürünü tercih edildi,
- Elde edilen formülasyonların in vitro gen taşıma/bağlama kapasiteleri jel elektroforez analizi ile belirlendi,
- Jel elektroforez analizi sonuçlarına göre seçilen formülasyonların in vitro transfeksiyon etkinliği/transgenezis etkinliği HEK293 hücre hattı kullanılarak incelendi

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma ile gerçekleştirilen tüm deneylerin sonuçları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde,

- Sentez çalışmaları kapsamında 3 farklı ortam olarak; çözücüsüz, tetrahidrofuran ve DMSO içerisinde reaksiyonlar gerçekleştirilmiş olup özellikle seçilen monomerlerin kimyasal yapıları itibari ile tetrahidrofuran ve DMSO ortamlarında sentezleri gerçekleşse de ilerleyen denemelerde uygun nano boyutlar ve özellikler elde edilemediğinden detaylı incelemeleri yapılmamıştır. En başarılı sonuçlar çözücüsüz ortamda sentezlenen PBAE ürünlerinde elde edilmiştir.
- Nanopartikül formülasyonlarına (nPBAE) ait denemelerin sonuçlarının analizine bakıldığında ise; TEMEDA monomeri ile AP monomerinden 60 °C'de çözücüsüz ortamda 48 saat reaksiyon süresini içeren sentez yöntemi ile elde edilmiş olan formülasyonların transfeksiyon

alışmalarında kullanılabilecek uygun boyut, dağılım ve zeta değerlerine sahip olarak daha başarılı oldukları görüldü.

- Jel elektroforez sonuçları incelendiğinde 60:1 (a:a) nPBAE:gen oranında tüm pDNA'nın nPBAE formülasyoları tarafından komplekslenebildiği görüldü.
- MTT sitotoksisite sonuçları incelendiğinde ürünlerin transfeksiyon çalışmalarında kullanılabilecek konsantrasyonlarda herhangi bir toksik etki göstermediği görüldü.
- Transfeksiyon etkinliği sonuçlarına göre ise yukarıdaki denemelere göre en başarılı sonuçlara ait formülasyon olan B31 formülasyonunun 80:1 ve 100:1 (a:a) PBAE:gen oranlarında HEK293 hücre hattında %71,09 ve %68,55 transfeksiyon etkinliğine sahip olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak bu çalışma ile TEMEDA ve AP monomerlerinden sentezlenen biyouyumlu PBAE ürününden hazırlanan nanopartiküler gen taşıyıcı sistemlerin HEK293 hücre hattında:

- In vitro transfeksiyon etkinliği yüksek,
- Toksik olmayan gen transfer sistemleri olarak kullanılabileceği saptandı
- Viral veya piyasada hali hazırda bulunan viral olmayan taşıycılarlarla gerçekleştirilen çalışmalarla kıyaslandığında benzer şekilde tarsfeksiyon etkinliği gösterebilen bu taşıyıcı sistemlerin araştırma-geliştirmeye yönelik çalışmalarda kullanılabilecek ticari bir kit ürününe dönüşme potansiyeline sahip olduğu da görüldü.

Çalışmanın devamında, bu çalışmada sentezlenen nPBAE formülasyonları ile bilhassa günümüze kadar yapılan çalışmalarda transfeksiyon etkinliğinin düşük olduğu belirtilen diğer hücre hatlarında in vitro çalışmaların yapılması öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Poli(β-amino ester), nanopartikül, transfeksiyon, gen transferi, polimerik taşıyıcı sistemler

Kaynakça

1. Özgümüş, S., Gök, M. K., & Pabuccuoğlu, S.,2016, Chitosan: Gene Delivery, *Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials, 1735–1749.*

2. Özçelik, A., 2019, *Poli(β-Amino Ester) Esaslı Nanopartiküllerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 88.

3. Gök, M.K., 2013, *Doğal ve Sentetik BiyouyumLu Polimerik Nanopartiküler Gen Taşıyıcı SistemLerin Elde Edilmesi ve Transfeksiyon Etkinliğinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen BilimLeri Enstitüsü, İstanbul, 150.

4. Gök, M.K., Demir K., Cevher E., Pabuccuoğlu S., Özgümüş S.; 2022, Efficient polycation non-viral gene delivery system with high buffering capacity and low molecular weight for primary cells: Branched

poly(β-aminoester) containing primary, secondary and tertiary amine groups, *European Polymer Journal,* 166, 111046.

5. Çelik S., Gök, M.K., Demir K., Pabuccuoğlu S., Özgümüş S.; 2022, Relationship between phosphorylamine-modification and molecular weight on transfection efficiency of chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 277, 118870.

6. Gök, M.K., Demir K., Cevher E., Özgümüş S., Pabuccuoğlu S.; 2019, Effect of the linear aliphatic amine functionalization on in vitro transfection efficiency of chitosan nanoparticles, *Carbohydrate Polymers,* 207, 580-587.

SİSTEMATİK SANAL TARAMA YAKLAŞIMI İLE E. COLİ RİBOZOM İNHİBİTÖRLERİNİN BELİRLENMESİ

Merve Yüce [1,*], Aylin Sungur [2] & Özge Kürkçüoğlu [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
[2] Hesaplamalı Bilim ve Mühendislik Istanbul Teknik Üniversitesi
merveyuce@itu.edu.tr

Özet

Protein sentezinden sorumlu bakteriyel ribozom kompleksi, sırasıyla 30S ve 50S olarak adlandırılan küçük ve büyük olmak üzere iki alt birimden oluşur (Steitz 2008, Nissen vd. 2020). Translasyonu engellemek için ribozomun işlevsel bölgelerine bağlanan çeşitli antibakteriyel madde sınıfları olmasına rağmen, bakterilerdeki antibiyotik direncinin üstesinden gelmek için yeni nesil ilaçlar geliştirmeye acilen ihtiyaç vardır. Bu noktada, mevcut ilaçları yeniden etkili bir strateji olabilir. Bu çalışmada, FDA-onaylı, deneysel ve araştırma aşamasındaki ilaçları içeren toplamda 12.449 bileşik, Maestro-Glide ve AutoDock vina programları kullanılarak 50S büyük alt birim üzerinde peptidil transferaz merkezi (PTC) hedef alınarak hesaplamalı olarak taranmıştır. *E. coli* 50S (4v7v.pdb) ribozom alt birimi Maestro-protein hazırlama sihirbazında, ligandlar ise LigPrep modülünde hazırlanmıştır. Standart- (SP-) ve ekstra kesinlikli (XP-) doking puanlama protokolleri Maestro-Glide'da, vina puanlama protokolü ise AutoDock vina'da gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, PTC'ye bağlı inhibitör klindamisinin SP-, XP-, vina-doking skorları ve Prime-MMGBSA değerleri hesaplanmış; daha sonra, bu değerler hit bileşiklere karar vermek için referans değerler olarak kullanılmıştır. Yüksek doking skorlarına ve PTC'ye bağlı inhibitörlerle (kloramfenikol, klindamisin ve sparsomisin) ortak etkileşimlere sahip 7 hit bileşik, in vitro denemelerde test edilecek potansiyel inhibitörler olarak önerilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, bakteriyel enfeksiyonlar için etkili terapötikler araştırmak için gereken süreyi kısaltırken umut verici inhibitörlere de işaret edebilecektir.

Problem Durumu

Yeni bir ilaç geliştirmenin yaklaşık 15 yıl sürdüğü ve milyarlarca dolara mal olduğu düşünüldüğünde, maliyetleri azaltmak ve süreci hızlandırmak için sistematik metodolojilerin kullanılması giderek daha önemli hale gelmektedir (Mohs ve Greig, 2017). Onaylı ilaçların yeniden konumlandırılması, küresel bir pandemi ve dünya çapında bir sağlık acil durumu yaratan yeni koronavirüs SARS-CoV-2'nin neden olduğu hızla yayılan COVID-19 salgını gibi yeni ortaya çıkan hastalıkları tedavi etmek için iyi bir strateji olabilir (Dubanevics ve McLeish, 2021). Benzer şekilde, onaylanmış ve yan etkileri bilinen ilaçların yeniden konumlandırılması, bakteriyel enfeksiyonlara karşı mücadelede hızlı bir yol olarak görünmektedir. Bu noktada, FDA-onaylı ilaçlar taranabilir; antiviral ve antibakteriyel etkileri yeniden değerlendirilebilir (Rudrapal vd., 2020). Bakteriyel ribozom için daha önce ilaç yeniden konumlandırma/kullanma çalışmaları rapor edilmemiştir. Bu çalışmanın sonunda elde edilecek bilgiler ilerideki benzer çalışmalara kaynak olacak niteliktedir. İlgilenilen bir ilacın farmakokinetiği ve

toksisitesi hakkındaki bilgilerin mevcudiyeti, ilacın yeniden konumlandırılmasının kritik faydalarından biridir. Çeşitli hesaplamalı yöntemlerle ilaç adayları listesinin kısaltılmasını amaçlayan sistematik yaklaşımların geliştirilmesi, bakteriyel ve viral enfeksiyonlar için etkili bir tedavi bulmak için gereken süreyi kısaltmak için oldukça önemlidir (Walters vd., 1998).

Yöntem

Molekül yerleştirme çalışmaları için üç sanal ilaç kütüphanesi oluşturulmuştur: (1) FDA-onaylı ilaçlar, (2) klinik araştırmadaki ilaçlar, (3) deneysel moleküller. FDA-onaylı, klinik araştırmadaki ilaçlar ve deneysel moleküller, DrugBank veritabanından .sdf formatında alınmıştır. Moleküler doking hesaplamalarından önce, ligand minimizasyonu için Schrodinger-Maestro yazılımındaki Ligprep modülü (LigPrep, Schrödinger, LLC, New York, NY, ABD) kullanılmıştır. Autodock Vina (1.1.2) (Trott & Olson, 2009) ve Glide yazılımı (Frisner vd., 2004), bu üç kütüphanedeki ilaçların moleküler doking hesaplamalarını gerçekleştirmek için kullanılmıştır. AutoDock Vina, iki ana bileşeni aracılığıyla en düşük bağlayıcı serbest enerjiye sahip en optimize edilmiş reseptör-ligand kompleksini tahmin etmek için özel olarak geliştirilmiş sanal bir tarama ve moleküler doking aracıdır. AutoDock Vina'nın ampirik ve bilgiye dayalı skorlama fonksiyonu bileşiğin bağlanma yatkınlığını hesaplar. Maestro-Glide, belirli bir ligandın protein-ligand komplekslerini seçmek için Emodel skorlama fonksiyonunu ve güçlü şekilde bağlanan (aktif) bileşikleri sıralamak için GlideScore işlevini kullanır (Frisner vd., 2004). GlideScore, güçlü bağlanma afinitesine sahip bileşiklerin bağlanma kabiliyeti düşük veya hiç olmayan bileşiklerden ayrılmasını en üst düzeye çıkarmak için tasarlanmış deneysel bir skorlama fonksiyonudur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

İlk aşamada, moleküler doking protokolünün doğrulanması için inhibitör klindamisinin *E. coli* 70S ribozom yapısına (PDB ID: 4v7v) yeniden yerleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Birinci adımda, klindamisin 3-boyutlu yapısı yeniden yerleştirme işlemi için hazırlanan klindamisine bağlı ribozom yapısından ekstrakte edilmiştir. Protein hazırlama modülündeki 50S ribozom yapısının net yükünün -2691 olduğu ve klindamisinin yükünün protonasyonla +1 olduğu hesaplanmıştır. Uygun protokolün oluşturulması için klindamisin ilacının yapıya tekrar doklanmıştır ve RMSD değeri kontrol edilerek validasyon yapılmıştır. FDA onaylı ilaçlar, deneysel ve araştırma ilaçları için moleküler yerleştirme hesaplamaları, yerleştirme parametreleri doğrulama ile aynı olacak şekilde tamamlanmıştır. Doking çalışmalarında önce SP-doking, ardından XP-doking ve son olarak Prime MM-GBSA hesaplamaları yapılmıştır. SP-, XP-dokingten üretilen ligand pozları ve sonrasında Prime MM-GBSA hesaplarından elde edilen enerji değerleri, kristal inhibitörü klindamisinin değerlerinin %5'inin altındakiler dahil olmak üzere not edilmiştir. Bu şekilde örneklemenin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Her 3 kütüphane için de aynı filtreleme yaklaşımı kullanılmıştır. Glide ile moleküler doking hesaplamalarında toplam 39 hit bileşik bulunmuştur. Ribozom PTC bölgesi için doking çalışmaları Autodock Vina programı ile de aynı yaklaşımla gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplarda filtreleme sonucunda elde edilen 1074 FDA-onaylı ilaç, 2733 deneysel ilaç ve 2317 araştırma aşamasındaki ilaçlar için Prime MM-GBSA hesabı yapılmıştır. Klindamisin molekülünün hesaplanan Prime MM-GBSA değerleri hesaplanmıştır. Son aşamada, FDA-onaylı ilaçlar için, halihazırda PTC bölgesine bağlı olan ilaçların 2 boyutlu etkileşim diyagramları oluşturulmuştur. Bu ilaçların çoğunun moleküler ağırlığı 550 g/mol'ün altındadır. Böylece moleküler

ağırlığı 550 g/mol'den düşük olan hit bileşikler seçilmiş ve ayrıca analiz edilmiştir. 49 filtrelenmiş hit bileşik arasından, daha ileriki MD simülasyonları ve deneysel çalışmalar için PTC'ye bağlı ilaçlarla ortak etkileşime sahip 7 ilaç belirlenmiştir.

Bu çalışma TÜBİTAK ARDEB 1001 121Z330 numaralı proje ile desteklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Bakteriyel ribozom, moleküler doking hesapları, sanal ilaç taraması

Kaynakça

Steitz, T. A. 2008. "A structural understanding of the dynamic ribosome machine", Nature reviews Molecular cell biology, 9(3), 242-253.

Nissen, P., Hansen, J., Ban, N., Moore, P. B. ve Steitz, T. A. 2000. "The structural basis of ribosome activity in peptide bond synthesis". Science, 289(5481), 920-930.

R. C. Mohs and N. H. Greig, "Drug discovery and development: Role of basic biological research," *Alzheimer's and Dementia: Translational Research and Clinical Interventions*. 2017.

M. Rudrapal, S. J. Khairnar, and A. G. Jadhav, "Drug Repurposing (DR): An Emerging Approach in Drug Discovery," in *Drug Repurposing - Hypothesis, Molecular Aspects and Therapeutic Applications*, 2020.

I. Dubanevics and T. C. B. McLeish, "Computational analysis of dynamic allostery and control in the SARS-CoV-2 main protease: Computational analysis of dynamic allostery and control in the SARS-CoV-2 main protease," *J. R. Soc. Interface*, 2021.

W. Patrick Walters, M. T. Stahl, and M. A. Murcko, "Virtual screening - An overview," *Drug Discov. Today*, 1998.

O. Trott and A. J. Olson, "AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading," *J. Comput. Chem.*, 2009.

R. A. Friesner *et al.*, "Glide: A New Approach for Rapid, Accurate Docking and Scoring. 1. Method and Assessment of Docking Accuracy," *J. Med. Chem.*, 2004.

GRAFEN OKSİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KERATİN/SİLİKA/BOR HİBRİT KSEROJELLERİN ÜRETİMİ VE SENSÖR ALT TAŞI OLARAK ETKİNLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Tuğba Sezgin Arslan [1,*] & Emel Emregül [2]

[1] Biyokimya Ankara Üniversitesi
[2] Kimya Ankara Üniversitesi
tsezgin16@gmail.com

Özet

Bu çalışma kapsamında grafen oksit (GO) ile modifiye edilmiş keratin/silika/bor kserojellerin (GO-keratin/silika/bor) sol-jel yöntemi kullanılarak sentezi, yapısal karakterizasyonu ve sensör alt taşı olarak etkinliği araştırılmıştır. Film oluşturulabilmesi ve düşük yüzeysel pürüzlülük, yüksek şeffaflık, düşük sıcaklıkta işleme gibi bazı avantajları sebebiyle keratin, gözenek oluşturucu makromoleküler katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Azaltılmış kırılgan yapı, yüksek şeffaflık, iyileştirilmiş hidrofiliklik, esnek gözeneklilik, vb. gibi gelişmiş özelliklere sahip yeni nesil sol-jel matrislerinin sentezi ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, koyun yününden keratin ekstraksiyonu yapılmış ve elde edilen ekstrakt biyokimyasal tekniklerle karakterize edilmiştir. Daha sonra çeşitli oranlardaki keratin ekstraktları, silika ve bor bileşikleri ile karıştırılıp sol-jel metodu uygulanarak keratin/silika/bor kompozit hidrojelleri elde edilmiştir. İletkenliğin ve hassasiyetin arttırılabilmesi için GO-keratin/silika/bor kserojel temelli sensör matrisleri üretilmiştir. Reaksiyona girmeyen reaktiflerden ve safsızlıklardan arındırmak amacıyla yıkanıp 40-50 °C'de kurutulan toz formdaki hidrojellerin (kserojeler) yapıları fizikokimyasal analizlerle araştırılmıştır. Belirli miktarlarda alınan kserojellerin alkali ortamda süspansiyonları hazırlandıktan sonra screen printed kabon elektrotlar (SPCE) üzerine damlatılarak modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. GO-keratin/silika/bor kserojel ile modifiye edilen SPCE'lerin elektrokimyasal davranışları ise dönüşümlü voltametri (CV) ve Empedans Spektroskopisi (EIS) ile belirlenmiştir.

Problem Durumu

Biyokimyasal tepkileri elektrik sinyallerine dönüştürebilen biyouyumlu, esnek ve kararlı malzemeler, biyolojik yapıların düzensiz yüzeyine uyum sağlayabilen elektrokimyasal sensörler üretmek için büyük önem taşımaktadır. Sol-jel tekniği çok çeşitli alanlarda kullanılmak üzere yeni hibrid biyouyumlu jellerin sentezlenmesi için uygulanan ucuz ve çok iyi bilinen bir tekniktir. Bu teknik, implant ve sensör olarak kullanılmaya uygun biyo-aktif kaplamalar, tozlar ve substratlar üretmek için kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemi ile hibrit malzemeler üretilerek hem organik hem de inorganik özellikler birleştirilebilmektedir (Kakkar ve Madhan, 2016). Yayınlanan birçok çalışmaya rağmen, sensör alt taşı olarak kullanılabilen bu tür jellerin geliştirilmesinde hala bazı problemlerle karşılaşılmaktadır. Silika sol-jel matrislerinin oluşturulmasında karşılaşılan genel problemlerden bir tanesi jelin kuruması sırasında alkol ve su gözeneklerden buharlaşırken büzüşme sonucu yüzeyde oluşan çatlaklardır (Prieto-

Simón ve ark., 2004). İlaveten gözeneklerin homojen olmaması, suya daldırıldığında kuru monolitik sensörlerde çatlaklara ve kırılmalara neden olmaktadır. Bazı araştırıcılar setiltrimetil amonyum bromür veya Triton X-100 gibi yüzey aktif maddelerin kullanımının malzemenin çatlamasını önleyerek, iç ve yüzey gerilimlerini azaltmada ve ıslatma derecesini arttırmada yararlı olduğunu göstermişlerdir. Aynı amaçla, kitosan, Polietilen glikol (PEG) gibi çeşitli polimerler veya poli (vinil piridin) ve poli (vinil alkol) kopolimerleri sol-jel ağlarına dahil edilmektedir (Casero ve Vázquez, 2017). Bu çalışma kapsamında GO-keratin/bor/silika kompozit biyo-uyumlu hidrojellerin sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlemiştir. Silika öncüleriyle reaksiyona girebilecek -NH2, -SH, -OH gibi fonksiyonel gruplara sahip olan keratin, gözenek oluşturucu makromoleküler katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Azaltılmış kırılgan yapı, yüksek şeffaflık, iyileştirilmiş hidrofiliklik, esnek gözeneklilik, vb. gibi gelişmiş özelliklere sahip sol-jel matrisleri üretilmiştir. Keratin varlığının sentezlenen matrislerin biyo-uyumluluk özelliklerini arttıracağı ve elektrokimyasal biyosensörlerde önemli bir basamak olan biyomoleküllerin immobilizasyonunu kolaylaştıracağı öngörülmüştür. İlaveten, GO-keratin/bor/silika kserojellerin yenilikçi olması sebebiyle literatüre katkı sağlayacağı kanaatindeyiz. Sensör yüzeyinde matriks olarak kullanılma potansiyeli bulunan kompozit kserojellerin sentez yöntemi ve doğal kaynaklı olması sebebiyle maliyetinin de ucuz olması, ilerleyen çalışmalar neticesinde ticarileşmesinin ve klinik ortamlarda kullanımlarının mümkün hale gelebileceği düşüncesindeyiz.

Yöntem

Koyun yünü keratin ekstraksiyonu ve biyokimyasal karakterizasyonu önceki çalışmamızda belirttiğimiz şekilde gerçekleştirilmiştir (Cal ve ark., 2021). Ekstraksiyon işlemleri ardından sol-jel reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. GO-keratin/bor/silika hidrojeller, bir silika öncüsü olan tetraetil ortosilikat (TEOS) çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu bağlamda öncelikle, keratin çözeltisi borik asit içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. GO'in sudaki süspansiyonu ile keratin çözelti belli oranlarda karıştırılmış ve GO'ların iyice dağılması için ultrasonik banyoda 30-50 dk. inkübe edilmiştir. Bu çözelti reaktif TEOS (rTEOS) ile karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında jelleşmesi için bekletilmiştir. Jel yıkanıp kurutulmuş ve toz formda GO-keratin/silika/bor kserojeller elde edilmiştir. Sentezlenen kserojellerin yapısal karakterizasyonu için FT-IR ve RAMAN spektroskopisi gerçekleştirilmiştir. Toplam yüzey alanı ve gözenek boyutu gibi parametreler ise yapılan BET analizi ile belirlenmiştir. Kserojel süspansiyonlar alkali ortamda ultrasonikatör ile dağıtılarak hazırlandıktan sonra SPCE yüzeylere bu çözeltilerden damlatılarak modifikasyon sağlanmıştır. GO-keratin/silika/bor kserojel ile modifiye edilen SPCE'lerin yüzey morfolojisi ve elementel bileşimi yapılan FE-SEM/EDS (Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu / Enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi) analizleri ile belirlenmiştir. Kserojel kaplı SPCE'lerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Koyun yününden keratin ekstraksiyon işlemi sülfitolizis reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen keratin ekstraktların biyokimyasal (Lowry protein tayini, Sodyum Dodesil Sülfat Poli Akrilamid jel Elektroforezi (SDS-PAGE), amino asit tayini ve serbest sülfidril grup analizi) ve fizikokimyasal (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) ve termal gravimetrik analiz (TGA)) karakterizasyonu daha

önceki çalışmamızda belirtildiği şekilde gerçekleştrilmiş olup, benzer bulgular elde edilmiştir (Cal ve ark., 2021). Sol-jel reaksiyonları neticesinde üretilen GO-keratin/bor/silika kserojellerin yapısal karakterizasyonları için FT-IR ve RAMAN analizleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrumu incelendiğinde, borun ve silisyumun polimerik ağa katıldığını kanıtlayan karakteristik pikler görülmektedir. Bahsi geçen pikler koyun yünü keratininde bulunmamaktadır. GO-keratin/silika/bor kserojele ait spektrum incelendiğinde, GO'nun varlığına kanıt oluşturabilecek bazı yeni absorpsiyon bantlarının ortaya çıktığı görülmektedir (Dong ve ark., 2019). Bu pikler GO'in polimerik ağa katıldığını kanıtlar niteliktedir. Ancak GO'nun yapıdaki varlığını daha iyi araştırmak için raman spektroskopisinden faydalanılmıştır. GO-keratin/silika/bor kserojelin RAMAN spektrumu incelendiğinde, GO'ya özgü D bandı ve G bandı olmak üzere iki önemli karakteristik raman piki görülmektedir (Perumbilavil ve ark., 2015). BET analiz sonuçları incelendiğinde, GO-keratin/bor/silika kserojellerin toplam yüzey alanlarının keratin/silika/bor kserojelden oldukça yüksek olduğu görülmüş ve GO 'in polimerik ağa başarılı bir şekilde katıldığı sonucuna varılmıştır. BET sonuçları SEM/EDX bulguları ile desteklenmiştir. SEM mikrografileri incelendiğinde, oldukça pürüzsüz bir yüzeye sahip tipik olarak kavisli, katman benzeri bir yapı gösteren GO tabakalar görülmekte olup, sol-jel reaksiyonları neticesinde GO tabakaların başarılı bir şekilde polimerik ağa katıldığını kanıtlamaktadır. GO-keratin/bor/silika kserojeller ile modifiye edilmiş elektrotların elektrokimyasal davranışı CV ve EIS kullanılarak incelenmiştir. Modifiye edilen elektrotlar ile EIS ölçümleri alındıktan sonra randles devre modeli kullanılarak Nyquist eğrileri elde edilmiştir ve SPCE'lerin iletkenlik özellikleri değerlendirilirken yük transfer dirençlerindeki (Rct) değişim esas alınmış olup sonuçlar voltamogramlar ile desteklenmiştir. Tüm şekiller incelendiğinde, Keratin/silika/bor kompozit kserojeller SPCE'lerin iletkenliklerini düşürmüş olup, kserojel polimerik ağların yapısına GO nano parçacıklar dahil edildiğinde, redoks pik akımları arttığı görülmektedir. Ancak ilerleyen çalışmalarda daha iletken olarak bilinen indirgenmiş (reduced) GO ile yapılacak olan rGO-keratin/silika/bor kserojelin iletkenlik özelliklerinin artabileceği öngörüsündeyiz.

Anahtar Kelimeler: Biyosensör, Sol-Jel, Keratin, Bor, Silika, Grafen Oksit, Kserojel

Kaynakça

Cal F., Sezgin Arslan T., Derkus B., Kiran F., Arslan Y. E. 2021. Synthesis of Silica-Based Boron-Incorporated Collagen/Human Hair Keratin Hybrid Cryogels with the Potential Bone Formation Capability. ACS Applied Bio Materials. doi:10.1021/acsabm.1c00805

Madhan B. 2016. Fabrication of keratin-silica hydrogel for biomedical applications. Materials Science and Engineering C, *66*, 178–184. doi:10.1016/j.msec. 2016.04.067

Perumbilavil S., Sankar P., Philip R. 2015. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400-700 nm region. Applied Physics Letters, *107*(5), 10–15. doi:10.1063/1.4928124

Prieto-Simón B., Armatas G. S., Pomonis P. J., … Prodromidis M. I. 2004. Metal-Dispersed Xerogel-Based Composite Films for the Development of Interference Free Oxidase-Based Biosensors. Chemistry of Materials, *16*(6), 1026–1034. doi:10.1021/cm035110u

Dong R., Wang L., Zhu J., … Qian Y. 2019. A novel SiO2–GO/acrylic resin nanocomposite: fabrication, characterization and properties. Applied Physics A: Materials Science and Processing, *125*(8). doi:10.1007/s00339-019-2847-7

Vázquez L. 2017. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. doi:10.1007/978-3-319-19454-7

KENDİ KENDİNİ İYİLEŞTİREN GELATİN/KAPPA-KARAGENAN YAPILI HİDROJELLER VE YARA İYİLEŞMESİ UYGULAMALARI

Dilara Yılmaz Aykut [1,*], Gülşah Torkay [2], Alper Kaşgöz [3], Su Ryon Shın [4], Ayça Bal Öztürk [5] & Hüseyin Delgoz [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Kök Hücre ve Doku Mühendisliği Istinye Üniversitesi
[3] Polimer Mühendisliği Yalova Üniversitesi
[4] Tıp Mühendisliği Harvard Tıp Fakültesi
[5] Eczacılık Istinye Üniversitesi
dilarayilmaz77@gmail.com

Özet

Doğal polimerlere dayalı enjekte edilebilir hidrojeller, yara iyileşmesi gibi çeşitli doku mühendisliği uygulamaları için büyük potansiyel göstermiştir. Bununla birlikte, zayıf mekanik özellikler ve zayıf kendi kendini iyileştirme yeteneği açısından çözülmesi gereken zorluklar içermektedir. Bu çalışmada, metakrilatlanmış kappa-karagenan (KKM) (%2, %3 ve %4 ağ/hac.) üzerine konjuge akrilat-β-siklodekstrin (Ak-β-SD) ile jelatin (%16 ağ/hac.) üzerindeki aromatik kalıntılar arasında kendi kendini iyileştirme özelliği sağlamak için bir konak-konuk supramoleküler etkileşimi tanımlanmıştır. Bu kapsamda, Ak-β-SD'yi oluşturmak için önce bir KKM sentezlenmiş, ardından doğal hücre dışı matrisi (ECM) taklit etmek için jelatinli ikili çapraz bağlı hibrit hidrojeller üretilmiştir. İkili çapraz bağlama, KKM omurgasında mekanik mukavemeti ve kararlılığı artıran potasyum klorür (KCl) ve foto çapraz bağlama işlemleriyle gerçekleştirilmiştir. Konak- konuk supramoleküler ikili çapraz bağlı hibrit hidrojeller, minimal invaziv bir şekilde kolayca uygulanan ve enjeksiyon sırasında kayma gerilimine katkıda bulunan, kayma ile incelme, kendi kendini iyileştirme ve enjekte edilebilir davranış sergilemişlerdir. In-vitro çalışmalar, gelişmiş hücre canlılığını göstermiş, ayrıca hücre göçünü ve hücre-hücre etkileşimini incelemek için çizik deneyleri (yara kapanma testi) yapılmıştır.

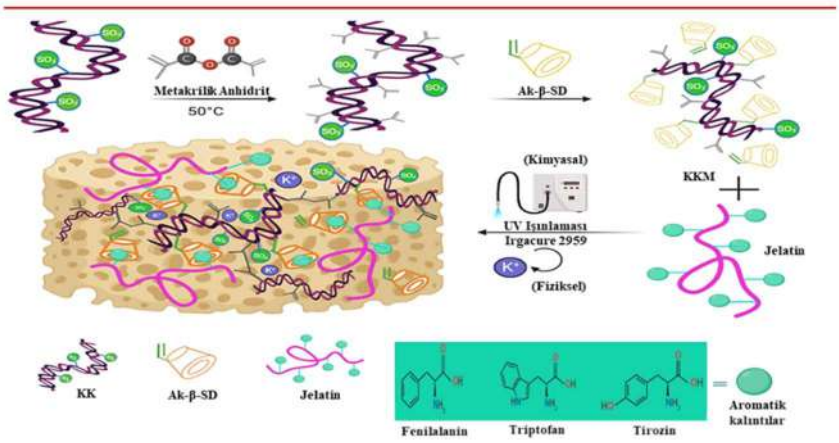
Problem Durumu

Bugüne kadar, doğal olarak türetilen biyomalzemeler, üstün biyobozunurlukları, biyouyumlulukları ve ECM'yi taklit etme yetenekleri nedeniyle ilgi görmüştür [1]. Bu polimerler arasında jelatin, doku mühendisliği ve biyomedikal uygulamalar için sıklıkla kullanılmaktadır [2]. Jelatin, mükemmel özelliklerine rağmen sınırlı mekanik dayanım, hızlı enzimatik degradasyon ve yüksek viskoziteye sahiptir [3,4]. Hidrojelin kararlılığını ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için jelatin, metakrilatlanmış kappa-karagenan (KKM) ile birleştirilmiştir. Kappa-Karagenan (KK), doku mühendisliği uygulamaları için potansiyel bir aday olan glikozaminoglikanın yapısına yakın benzerliği sebebiyle dikkat çekmektedir [5,6]. Fakat KK bazlı hidrojellerin zayıf mekanik performans sergilemesi KK'nın uygulamalarını son derece sınırlı hale getirmiştir. Bu eksikliklerin üstesinden gelmek için KK üzerindeki sülfat grupları, potasyum klorür (KCl) varlığında iyonik etkileşimler yoluyla mekanik mukavemeti ve

sertliği arttırması amacıyla foto çapraz bağlanmıştır [7,8]. Bu sayede sentezlenecek hidrojeller için hem fiziksel hem de kimyasal olarak bağlı yani ikili çapraz bağlanma platformu oluşturulmuştur. Hem KCl ile iyonik bağlar yardımıyla fiziksel çapraz bağlanma hem de foto başlatıcı yardımıyla KKM yapısındaki metakrilat gruplarının UV kürlemesi ile kimyasal çapraz bağlanması gerçekleştirilmiştir.

Yöntem

Akrilat Beta Siklodekstrin Sentezi (Ak-β-SD) gerçekleştirilmiş ve FTIR analizi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca KK metakrilatlanmasından elde edilen KKM'nin FTIR ve H-NMR karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Konak-Konuk Supramoleküler İkili Çapraz Bağlı Hibrit Hidrojellerin hazırlanmış ve oluşum mekanizması aşağıdaki şematikte gösterilmiştir.

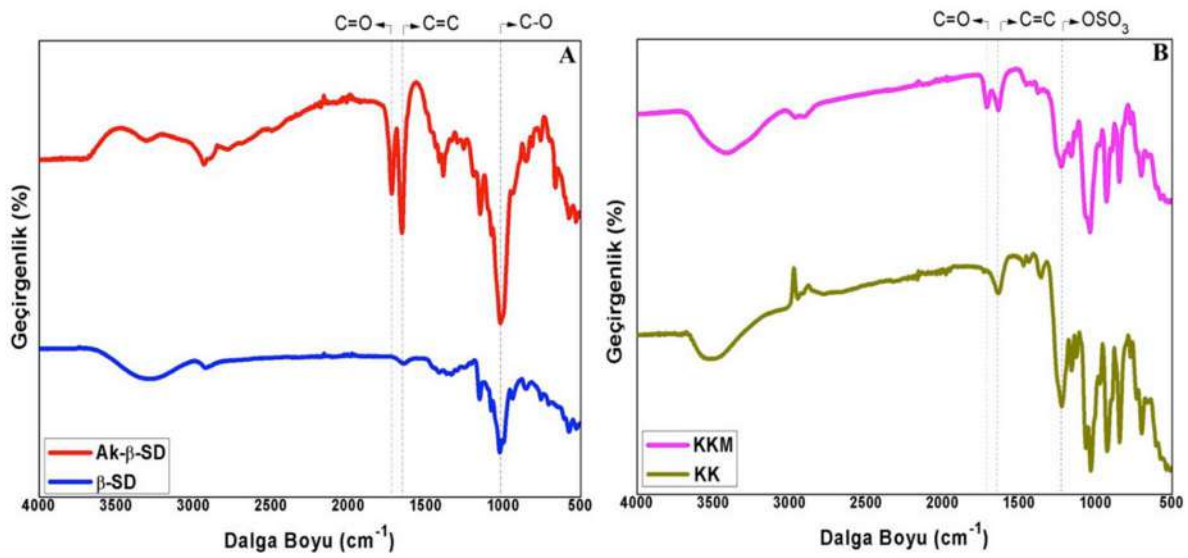


Şematik 1: Konak-konuk kendi kendini iyileştiren supramoleküler ikili çapraz bağlı hibrit hidrojel (formülasyon 12, 13 ve 14) oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

Hidrojellerin fosfat tampon çözeltisi ve 37C sıcaklık koşullarında şişme ve 21 günlük degradasyon testleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca yüzey morfolojik özelliklerinin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu analizi gerçekleştirilmiştir. Mekanik test cihazı kullanılarak hidrojellerin gerilme-gerinim, elastik modül, sıkıştırma testi, kopma anındaki uzama, tokluk, geri kazanım ve enerji kaybı özellikleri belirlenerek karşılaştırmalı tartışılmıştır. Ek olarak reoloji cihazı kullanılarak viskoeleastik özellikler ve dinamik reolojik özellikler tespit edilmiştir. Konak-Konuk Supramoleküler İkili Çapraz Bağlı Hibrit Hidrojellerin kendi-kendini iyileştirme testleri hem görsel, hem optik hemde fluoresan mikroskop altında kaydedilerek 48 saat boyunca incelenmiştir. Ayrıca hidrojellerin kayma incelmesi ve enjekte edilebilirlik davranışları incelenmiştir. Dahası Konak-Konuk Supramoleküler İkili Çapraz Bağlı Hibrit Hidrojellerin in-vitro hücre kültür analizleri gerçekleştirilerek bir yara kapama modeli için çizik testleri kapsamlı şekilde gerçekleştirilmiştir.

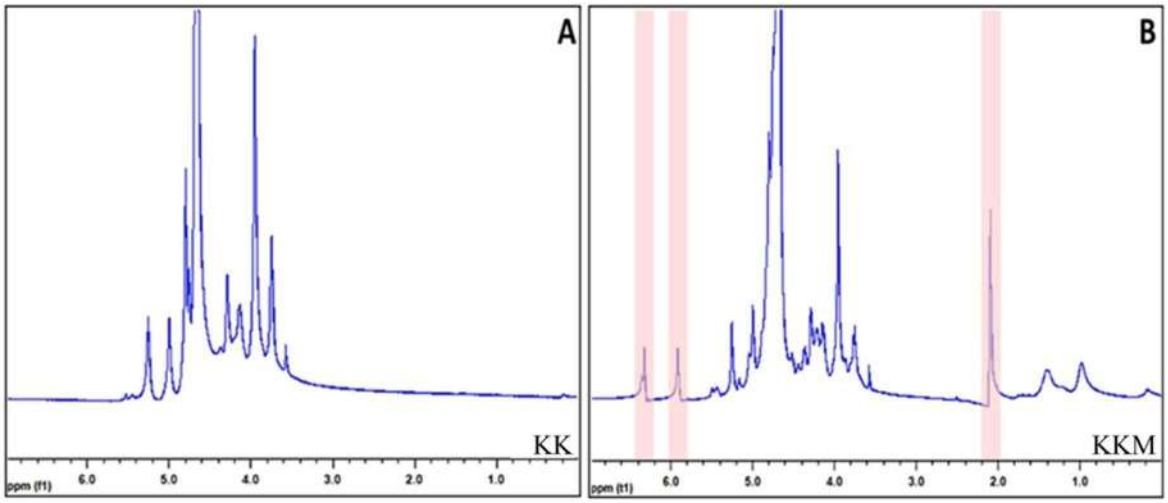
Beklenen/Geçici Sonuçlar

β-SD, Ak-βSD, KK ve KKM ürünlerinin yapısal analizleri için gerçekleştirilen FTIR analiz sonuçları **Şekil 1**'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



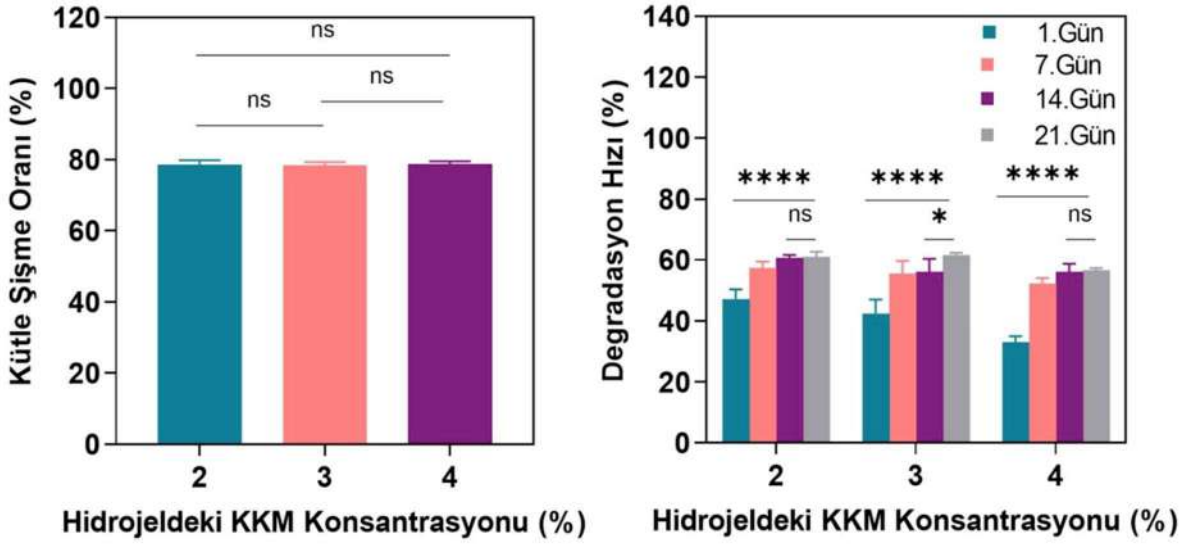
Şekil 1: Konak-konuk supramoleküler ikili çapraz bağlı hidrojellerin karakterizasyonu. (A) β-SD ve modifiye Ak-β-SD ve (B) KK ve modifiye KKM'nin FTIR spektrumları.

KK ve KKM ürünlerine ait 1H-NMR analiz sonuçları **Şekil 2**'de verilmiştir.



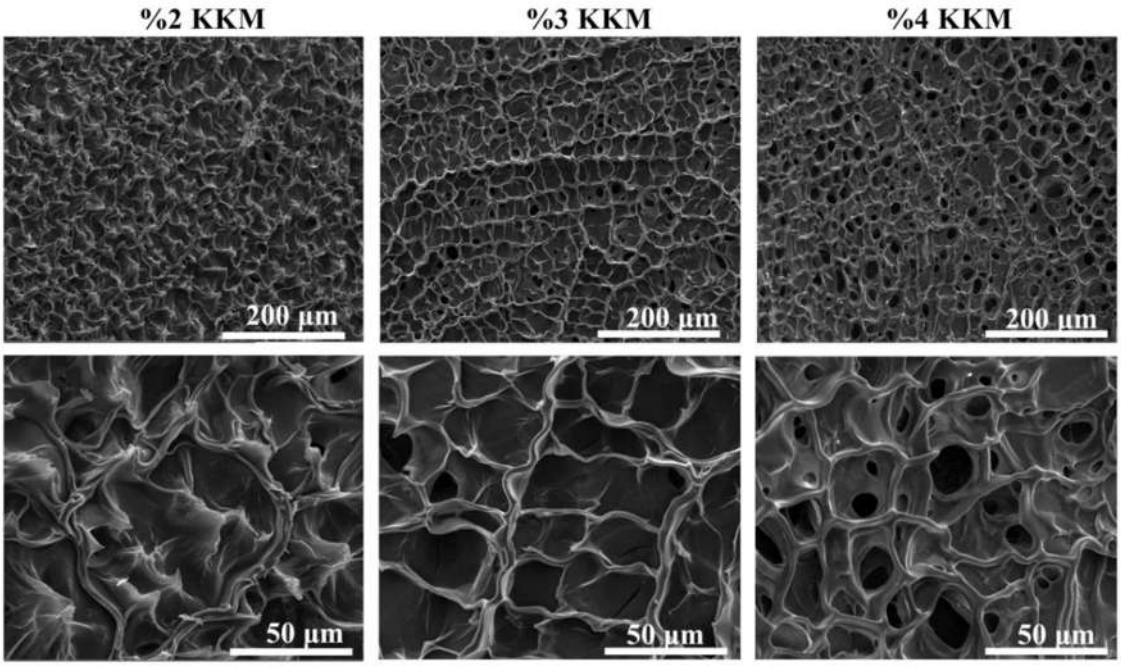
Şekil 2: Konak-konuk supramoleküler ikili çapraz bağlı hidrojellerin karakterizasyonu. (A) KK ve (B) KKM'nin H-NMR spektrumları.

Konak-konuk supramoleküler ikili çapraz bağlı hibrit hidrojellerin şişme ve degradasyon davranışı test sonuçları **Şekil 3**'de verilmiştir.



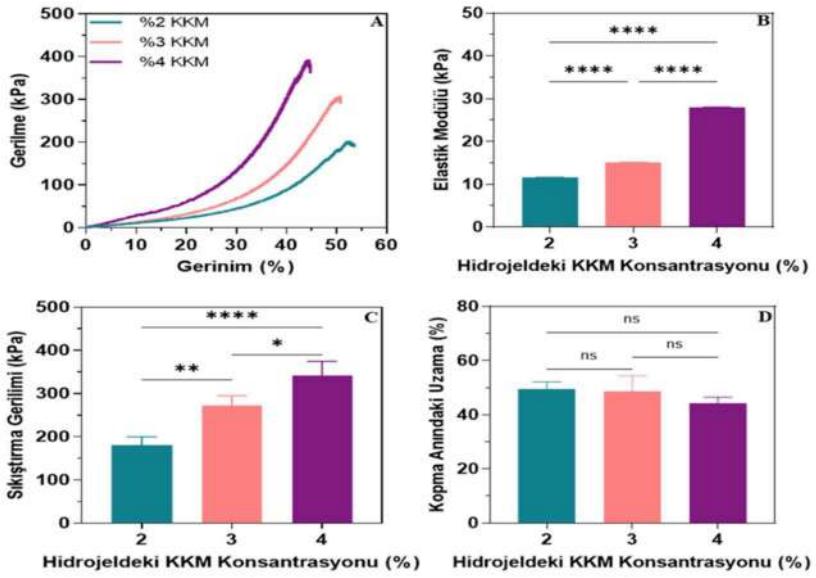
Şekil 3: Hidrojellerin fiziksel koşullar altında (37°C ve FTÇ içerisinde) kütle şişme oranı ve degradasyon davranışı. (A) %16 jelatin (ağ./hac.) ve %2, %3 ve %4 (ağ./hac.) KKM içeren hidrojellerin kütle şişme oranı. (B) %16 jelatin (ağ./hac.) ve %2, %3 ve %4 (ağ./hac.) KKM içeren hidrojellerin ağırlık kaybı yüzdesi.

Farklı konsantrasyonlardaki %KKM oranı, ağ yapısında önemli bir şişme davranış değişikliğine sebep olmamıştır. Tüm formülasyonlarda zamanla hidrojel yapısında degradasyon hızının arttığı gözlenmiştir. Hidrojellerin yüzey morfolojik özelliklerinin SEM analizi ile tespit edilmiş ve **Şekil 4**'de sunulmuştur.



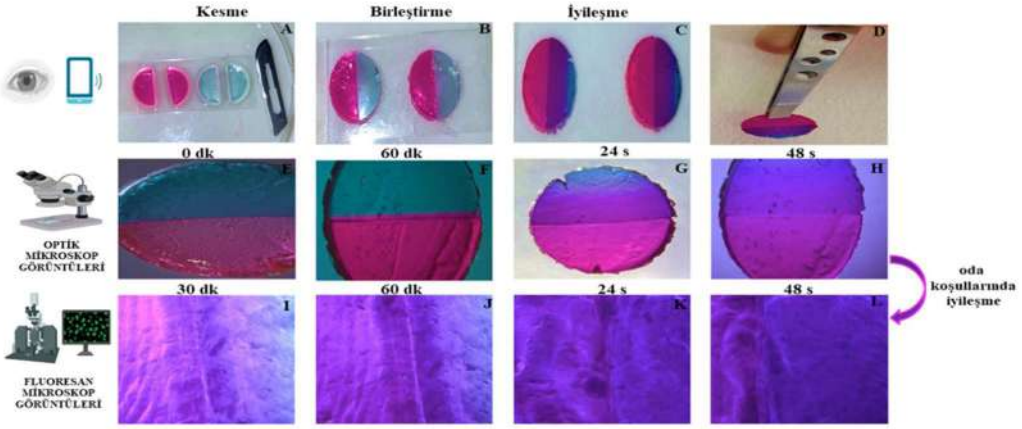
Şekil 4: %16 jelatin (ağ./hac.) ve %2, %3 ve %4 (ağ./hac.) KKM içeren hidrojellerin yüzey morfolojik özellikleri.

Tüm formülasyonların gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve hidrojeldeki %KKM oranı artışı gözenek boyutunu arttırdığı tespit edilmiştir. Hidrojellerin mekanik testlerine ait sonuçlar **Şekil 5**'de sunulmuştur. Buna göre; hidrojeldeki %KKM oranı arttıkça gerilme, elastik modül ve sıkıştırma gerilimini arttırdığı ve kopma anındaki uzamanın görece azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca tokluk ve enerji kaybı %KKM artışı ile artarken geri kazanım değerinin her üç formülasyonda da %90-98 aralığına ulaştığını göstermiştir.



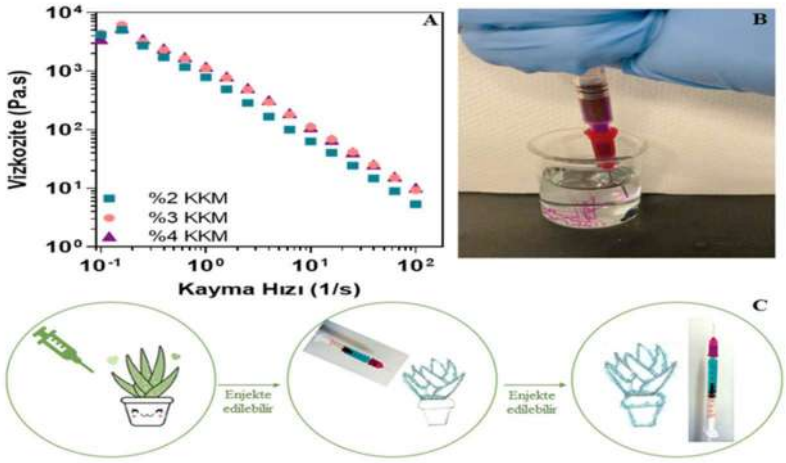
Şekil 5: : Hidrojellerin mekanik özellikleri. %16 jelatin (ağ./hac.) ve %2, %3 ve %4 (ağ./hac.) KKM'den oluşan liyofilize supramoleküler ikili çapraz bağlı hibrit hidrojellerin (formülasyon 12, 13 ve 14) (A) Gerilme-gerinim eğrileri, (B) Elastik (Sıkıştırma) modülü, (C) Sıkıştırma gerilimi, (D) Kopma Anındaki Uzama (%).

Konak-konuk supramoleküler ikili çapraz bağlı hibrit hidrojellerin kendi kendini iyileştirme davranışlarından elde edilen sonuçlar **Şekil 6**'da sunulmuştur.

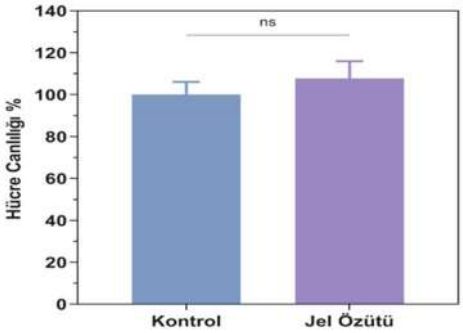


Şekil 6: Supramoleküler ikili çapraz bağlı hibrit hidrojellerin kendi kendini iyileştirme sürecinin görüntüleri.

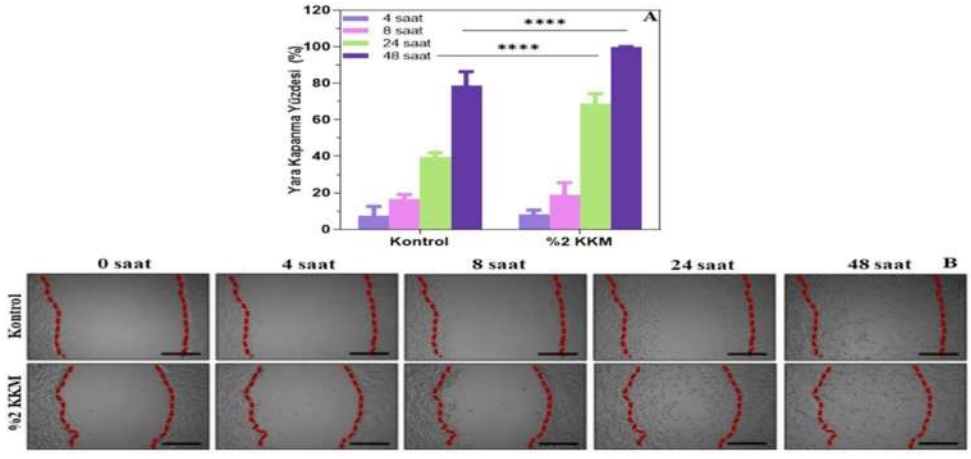
%2 KKM içeren hidrojelin kendi kendini iyileştirme davranışına sahip olduğu tespit edilmiştir. Hidrojellerin kayma incelmesi,enjekte edilebilirlik, in-vitro hücre kültürü ve yara iyileşmesi testi sonuçları **Şekil 7, 8 ve 9**'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 7: Hidrojellerin kayma incelmesi ve enjekte edilebilirlik özellikleri.



Şekil 8: Hidrojellerin sitotoksisite özellikleri. %16 jelatin (ağ./hac.) ve %2 (ağ./hac.) KKM içeren supramoleküler hidrojel özütünün MTT deneyi ile 48 saatte hücre canlılığı %'si.



Şekil 9: Supramoleküler ikili çapraz bağlı hibrit hidrojelin yara kapatma özellikleri.

Anahtar Kelimeler: Kendi kendini iyileştiren hidrojeller, yara iyileşmesi, konak-konuk etkileşim

Kaynakça

[1] S. Ullah, X. Chen, Fabrication, applications and challenges of natural biomaterials in tissue engineering, Appl Mater Today. 20 (2020). https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100656.

[2] I. Lukin, I. Erezuma, L. Maeso, J. Zarate, M.F. Desimone, T.H. Al-Tel, A. DolatshahiPirouz, G. Orive, Progress in Gelatin as Biomaterial for Tissue Engineering, Pharmaceutics. 2022 (2022) 1177. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14061177.

[3] R. Rodríguez-Rodríguez, H. Espinosa-Andrews, C. Velasquillo-Martínez, Z.Y. GarcíaCarvajal, Composite hydrogels based on gelatin, chitosan and polyvinyl alcohol to biomedical applications: a review, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 69 (2020) 1–20. https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1581780.

[4] S. Afewerki, A. Sheikhi, S. Kannan, S. Ahadian, A. Khademhosseini, Gelatinpolysaccharide composite scaffolds for 3D cell culture and tissue engineering: Towards natural therapeutics, Bioeng Transl Med. 4 (2019) 96–115. https://doi.org/10.1002/btm2.10124.

[5] S.M. Mihaila, A.K. Gaharwar, R.L. Reis, A.P. Marques, M.E. Gomes, A. Khademhosseini, Photocrosslinkable kappa-carrageenan hydrogels for tissue engineering applications, Adv Healthc Mater. 2 (2013) 895–907. https://doi.org/10.1002/adhm.201200317.

[6] E.M. Pacheco-Quito, R. Ruiz-Caro, M.D. Veiga, Carrageenan: Drug delivery systems and other biomedical applications, Mar Drugs. 18 (2020). https://doi.org/10.3390/md18110583.

[7] Y. Deng et al. Dual Physically Cross-Linked κ-Carrageenan-Based Double Network Hydrogels with Superior Self-Healing Performance for Biomedical Application, ACS Appl Mater Interfaces. 10 (2018) 37544–37554. https://doi.org/10.1021/acsami.8b15385.

[8] W. Lim et al. Kappa-carrageenan-based dual crosslinkable bioink for extrusion type bioprinting, Polymers (Basel). 12 (2020) 1–15. https://doi.org/10.3390/polym12102377.

[9] Q. Feng et al. Mechanically resilient, injectable, and bioadhesive supramolecular gelatin hydrogels crosslinked by weak hostguest interactions assist cell infiltration and in situ tissue regeneration, Biomaterials. 101 (2016) 217–228. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.05.043.

TARÇIN YAĞI YÜKLÜ ALJİNAT BONCUKLARIN ŞİŞME VE SALIM ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ayça Bankoğlu, Birce Süzen, Ceren Kösen, Sıla Demir & Yasemin Kaptan*

Kimya Mühendisliği Beykent Üniversitesi
ysmnkaptan@gmail.com

Özet

Önerilen çalışmada şişme özelliğine sahip, esansiyel yağ yüklü mikroboncukların tasarlanması amaçlanmaktadır. Bu doğrultuda sodyum aljinat kullanılarak esansiyel yağ yüklü mikroboncuklar hazırlanacaktır. Mikroküreler sayesinde ilaç aktif maddenin salımı uzatılmış olacaktır. Mikroboncuklara aktif madde olarak konvansiyonel antibakteriyel özelliği kanıtlanmış tarçın esansiyel yağı seçilmiştir. Bu seçim ekonomik ve çevreye zararsız olacaktır. Tarçın yağı yüklü aljinat mikroboncukları ekstrüzyon yöntemi ile elde edilmiştir. Formülasyonlarda kullanılan sodyum aljinat miktarı değiştirilerek, sodyum aljinat konsantrasyonunun esansiyel yağ yükleme verimi ve salım performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre düşük sodyum aljinat konsantrasyonu ile hazırlanan boncuklar formunu koruyamamıştır. Sodyum aljinat konsantrasyonu %2'nin üzerine çıkarıldığında elde edilen boncuklar düzgün küre geometrisine sahip sağlam yapılar şeklindedir. Yükleme verimi ise % 78 olarak hesaplanmıştır. Boncukların salım davranışları incelendiğinde kümülatif salım yüzdesinin % 74'e ulaştığı görülmüştür. Boncukların şişme davranışları da incelenmiştir. Yapılan testler sonucunda tarçın yağı yüklü boncuklar 48 saat sonunda doygunluğa erişmiştir. Ayrıca, başlangıç kütlelerinin 13 katına kadar şişme davranışı göstermişlerdir. Boncuklara ait yüzey karakterizasyonu ışık mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca boncukların termal ve yapısal karakterizasyonu için sırasıyla DSC ve FT-IR kullanılmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar ışığında üretilen tarçın yağı yüklü aljinat boncukların ilaç yükleme ve salım uygulamaları için uygun özelliklere sahip yenilikçe bir ürün olduğu sonucuna varılmıştır.

Problem Durumu

İlaç aktif maddeleri çeşitli hastalıklara karşı terapötik etkilere sahip olsa da bu maddelerin vücut içinde kontrolsüz birikimi ve dolaşımı sağlık üzerinde olumsuz etkiler gösterebilmektedir. Aktif maddelerin sağlık üzerindeki bu olumsuz yan etkilerini en aza indirgemek için hastalık bölgesini hedefleyen ve aktif bileşenin terapötik konsantrasyonunda kalmasını sağlayacak ilaç taşıma sistemleri geliştirilmiştir. İlaç taşıma sistemleri (DDS), ilaçların vücutta hedeflenen bölgelere taşınması için geliştirilmiş olup bir taşıyıcı materyalden ve istenen ilaçtan oluşur. Amacı, ilacın farmakokinetiğini ve biyolojik dağılımını geliştirmek ve aktif madde konsantrasyonundaki dalgalanmaları önlemektir [1]. İlaçların zayıf çözünürlüğü, geleneksel formülasyonlarda sorunlara neden olabilmektedir. Çözünürlüğün artırılması için kullanılan katkı maddelerinin toksik etkileri olabilir. DDS, ilaç çözünürlüğünü artırır, vücudu aktif bileşenin olumsuz etkilerinden korur. İlaç aktif maddenin erken ve hızlı bozulmasını engeller, bu nedenle DDS'de daha düşük dozlarda ilaç yeterli olmaktadır. DDS ayrıca hedeflenmemiş dokulardaki

yan etkileri azaltır [2]. DDS'lerin tasarımında biyouyumluluk sağlamaları nedeni ile genellikle biyopolimerler tercih edilmektedir. İpek fibroin, kolajen, selüloz, kitosan, aljinat sıklıkla kullanılan biyopolimerlere örnek gösterilebilir [3]. Bunun yanı sıra bazı sentetik polimerler de kullanılabilmektedir [4]. Mikro ve nano boyutta polimer kürecikler, polimer filmler ve polimer membranlar ve hidrojel yapılar, ilaç taşıma ve salım sistemleri için sıklıkla hazırlanan yapılardır. Sözü geçen yapıların farklı avantajları bulunmaktadır. Mikro ve nano boyutta polimer küreciklerin, küresel yapıları ve küçük boyutları sayesinde vücut içi kullanımları mümkündür. Ayrıca morfolojileri, ilaç salımı ve bozunmasında kontrollü değişkenliği mümkün kılar [5]. Limonotu yağı, nane yağı, portakal yağı, paçuli yağı gibi bazı esansiyel yağların antibakteriyel etkileri olduğu bilinmektedir [6]. Ülkemizde de bol miktarda bulunan tarçın bitkisinden elde edilen esansiyel yağın *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakteri türlerine karşı inhibisyon etkisi gösterdiği bulunmuştur [7]. Kimyasal olarak sentezlenen aktif maddeler yerine doğal kaynaklardan elde edilen esansiyel yağların kullanılması hem vücutta oluşabilecek toksisite riskini ortadan kaldırması hem de ekonomik ve çevre kirliliğini azaltma potasiyeli nedeni ile tercih edilebilir bir alternatiftir.

Yöntem

Değişik konsantrasyonlarda sodyum aljinat sulu çözeltisi hazırlanmış, değişen sodyum aljinat konsantrasyonunun yükleme verimine etkisi araştırılmıştır. Tarçın yağı etanol içerisinde çözdürülmüştür (%2 (v/v)). 20 ml sodyum aljinat çözeltisi, 1 ml tarçın yağı çözeltisi ultrasonik karıştırıcıda dispers edilip 150 rpm'lik karışma altındaki % 5'lik kalsiyum klorür çözeltisine enjektör yardımıyla eklenmiş, bir gün boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır. Elde edilen boncuklar süzülerek CaCl2 çözeltisinden ayrılmış, 30 °C'lik etüvde kurutulmuştur. Yükleme verimleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$YV(\%) = \frac{boncuklardakiTYmiktar}{teorikTYmiktar}$$

Boncukların içerisindeki TY miktarı, 10 mg tarçın yağı yüklü boncuğun etanol içerisinde çözdürülmesi ardından UV spektrofotometrik yöntemle absorbans ölçümü yapılarak belirlenmiştir. Absorbans ölçümünün yapılacağı dalga boyu 400 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen boncuk yapıların şişme davranışları PBS (pH 7,4) ortamında incelenmiştir. Bu amaçla boncukların kuru tartımı alındıktan sonra 40 ml PBS içerisinde 37 °C 48 saat bekletilmiştir. Belirli zaman aralıklarında boncuklar PBS ortamından çıkarılıp yüzeydeki fazla sıvı hafifçe kurulandıktan sonra tekrar tartım alınmıştır. Şişme oranları aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$SO = \frac{w_{islak} - w_{kuru}}{w_{kuru}}$$

In vitro salım çalışmaları PBS (pH 7,4) ortamında gerçekleştirilmiştir. Belli kütlelerde örnekler 50 ml PBS içerisine daldırılıp 37 °C, 120 rpm'de çalkalanmıştır. Belirli zaman aralıklarında 3 ml örnek çekilip

yerine aynı hacimde taze PBS çözeltisi eklenmiştir. Örneklerin absorbans ölçümü UV spektrofotemetre gerçekleştirilmiştir. Kümülatif salım aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$KS(\%) = \frac{M_t}{M_{sonsuz}} x100$$

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Önerilen çalışmada şişme özelliğine sahip, esansiyel yağ yüklü mikroboncukların tasarımı yapılmıştır. Çalışmada kullanılan sodyum aljinat konsantrasyonunun boncukların özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için ağırlıkça %1, %2 ve %4'lük sodyum aljinat çözeltileri hazırlanmış ve boncuk üretimi bu çözeltilerle yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre %1'lik sodyum aljinat çözeltisi ile hazırlanan boncuklar kurutma aşamasında küresel formunu koruyamamıştır. Bu nedenle ilaç yükleme verimi ve salım değerlerinin hesaplanması gibi ilerleyen çalışmalarda bu örnekler değerlendirmeye alınmamıştır. Yükleme verimi hesaplamalarında %2 ve %4'lük sodyum aljinatla hazırlanan boncukların verimleri sırasıyla % 76 ve %78 olarak bulunmuştur. Sodyum aljinat konsantrasyonunun artırılması yükleme verimi üzerinde olumlu ya da olumsuz bir etkiye neden olmamıştır. Söz konusu boncuklara ait şişme testleri sonucunda %2'lik sodyum aljinat çözeltisi ile hazırlanan boncukların başlangıç kütlelerine göre 7 kat şişme gösterdiği bulunmuştur. Aljinat konsantrasyonunun %4'e çıkarılması şişme oranını artırmıştır. Bu boncukların kütleleri 48 saat sonunda başlangıç kütlelerine oranla 13 kat artış göstermiştir. İlaç salım davranışları incelendiğinde yüksek sodyum aljinat konsantrasyonunun kümülatif salım miktarını olumlu yönde etkilediği gözlemlenmiştir. %4'lük sodyum aljinat çözeltisi kullanıldığında kümülatif salım miktarı %74'e ulaşmıştır. %2'lik sodyum aljinat çözeltisi kullanılarak hazırlanan boncukların kümülatif salım miktarı ise %50'de kalmıştır. Her iki örnek için de salım süresi 48 saat ile sınırlandırılmıştır. Elde edilen boncukların geometrileri optik mikroskop ile incelenmiştir. Elde edilen görüntüler incelendiğinde boncukların yüzeylerinin kırıklı ve çatlaklı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca boncukların partikül boyutları da ölçülmüş ve kullanılan sodyum aljinat konsantrasyonundan bağımsız olarak boncukların 40-50 mikron çapa sahip olduğu görülmüştür. FT-IR ve DSC analizleri sonucunda boncuk yapılarında bulunan komponentlere ait özellikler gözlenmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar ışığında üretilen tarçın yağı yüklü aljinat boncukların ilaç yükleme ve salım uygulamaları için uygun özelliklere sahip yenilikçe bir ürün olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tarçın yağı, Sodyum aljinat, ilaç salım, şişme

Kaynakça

[1] Liu, D., Yang, F., Xiong, F., & Gu, N. (2016). The smart drug delivery system and its clinical potential. *Theranostics*, *6*(9), 1306–1323. https://doi.org/10.7150/thno.14858

[2] Ajazuddin, & Saraf, S. (2010). Applications of novel drug delivery system for herbal formulations. *Fitoterapia*, *81*(7), 680–689. https://doi.org/10.1016/j.fitote.2010.05.001

[3] Chen, H., Xing, X., Tan, H., Jia, Y., Zhou, T., Chen, Y., Ling, Z., & Hu, X. (2017). Covalently antibacterial alginate-chitosan hydrogel dressing integrated gelatin microspheres containing tetracycline hydrochloride for wound healing. *Materials Science and Engineering: C*, *70*(Part 2), 287–295. https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2016.08.086

[4] Kizilbey, K. (2019). Optimization of Rutin-Loaded PLGA Nanoparticles Synthesized by Single-Emulsion Solvent Evaporation Method. *ACS Omega*, *4*(1), 555–562. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02767

[5] Raj, H., Sharma, S., Sharma, A., Verma, K. K., & Chaudhary, A. (2021). A Novel Drug Delivery System: Review on Microspheres. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, *11*(2-S), 156–161. https://doi.org/10.22270/jddt.v11i2-s.4792

[6] Pattnaik, S., Subramanyam, V. R., & Kole, C. (1996). Antibacterial and antifungal activity of ten essential oils in vitro. *Microbios*, *86*(349), 237–246.

[7] Liakos, I. L., Iordache, F., Carzino, R., Scarpellini, A., Oneto, M., Bianchini, P., Grumezescu, A. M., & Holban, A. M. (2018). Cellulose acetate - essential oil nanocapsules with antimicrobial activity for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *172*, 471–479. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.08.069

SERİSİN/KERATİN TEMELLİ BİYOİSKELELERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Elif Beyza Demiray* & Yavuz Emre Arslan

Biyomühendislik Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
elifddemirayy@gmail.com

Özet

İpek serisini (İS), ipek fibroini üretimi sırasında gam giderme işleminin bir yan ürünü olan doğal bir hidrofilik makromoleküler proteindir. Ayrıca bu protein, polar hidroksil, karboksil ve birkaç amino grubundan oluşmaktadır. Bu polar kimyasal grupların organik bileşimi, çözünürlüğü ve yapısal organizasyonu biyolojik özelliklerinden sorumludur; aynı zamanda çapraz bağlanma, ko-polimerizasyon veya karıştırma yoluyla diğer polimerlerle kompozitlerin oluşumuna izin vererek İS bazlı biyomalzemelerin mekanik direncini geliştirmektedir. Serisin çapraz bağlandığında veya diğer polimerlerle birleştirildiğinde doku mühendisliği uygulamalarında avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışma kapsamında, serisinin üstün özelliklerinin ışığında doku mühendisliği için yeni bir biyomalzeme geliştirilmiş ve bu biyomalzeme üretimi sayesinde doku mühendisliği uygulamalarındaki potansiyelleri değerlendirilmiştir. Serisin-keratin (S-K) hidrojellerinin üretimi için öncelikle serisin ve keratin ekstraksiyonu yapılmıştır. Daha sonra hidrojel üretim aşamasında çapraz bağlayıcı olarak EDC/NHS'den yararlanılarak *in situ* kabarcık oluşturma ve hapsetme sürecine dayanan, birbirine bağlı, gözenekli bir S-K hidrojeli geliştirilmesi amaçlanmıştır. Üretilen hidrojellerin FT-IR spektrumları ve bu spektrumlar arasında yapılan karşılaştırmalar ile numunelerdeki yapısal etkileşimler hakkında bilgiler elde edilmiştir. Diğer yandan modifiye serisinin kristalinitesinde herhangi bir değişimin meydana gelip gelmediği XRD analizi ile tespit edilmiştir. Ayrıca hidrojellerin mekanik özelikleri mikromekanik test cihazı ile karakterize edilmiştir.

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje Kodu: FYL-2023-4479).

Problem Durumu

Serisin temelli biyomalzemeler doku rejenerasyonlarını destekleyebilecek potansiyele sahiptir. Farklı üretim tekniklerinden elde edilen serisinin, çeşitli polimerler ile etkileşime girmesi sonucu doku rejenerasyonunu tetikleyen kompozit biyomalzemeler üretilmektedir. Doku mühendisliğine hizmet edecek bir malzeme geliştirmek için dikkat edilmesi gereken en önemli özelliklerden biri mekanik dayanıklılıktır. Serisin konsantrasyonları, çapraz bağlayıcıların miktarı ve bağlanma koşulları optimize edilerek, çapraz bağlanma dereceleriyle ilişkili mekanik güç, elastikiyet ve gözeneklilik gibi bazı özelliklerin ince ayarını yapmak için uygun yöntem seçilebilmektedir (1).

Doku mühendisliği alanında serisin ve keratin temelli biyomalzemelerin kullanımına ilişkin; Vineis ve arkadaşlarının yapmış olduğu jelatin, keratin ve serisin kombinasyonu ile üretilen elektroeğrilmiş nanoliflerin fiziko-kimyasal özelliklerinin değerlendirilmesi örnek bir çalışma olarak gösterilebilmektedir. Serisin ve keratinin kombinasyon halinde kullanımı jelatinin biyokimyasal sinyalini güçlendirmiştir. *In vitro* sonuçlar, serisin ve keratinin insan mezenkimal kök hücre proliferasyonu üzerindeki etkisini %50 artış oranıyla doğrulamaktadır. Bu artış, proteinler arasındaki fiziksel etkileşime doğrudan atfedilebilen *in vitro* stabilitenin arttırılmasıyla ilişkilidir (2). Bu bağlamda; S-K üç boyutlu kompozit hidrojeli ilk kez üretilmiş olup gelecekte yapılacak olan serisin temelli biyomalzemelere ait bir alt yapı oluşturacağı düşünülmektedir. Üretilen kompozit doku mühendisliği ürününün gözeneklilik, mekanik olarak dayanıklılık ve *in situ* çapraz bağlanma özellikleri sayesinde literatüre önemli katkılar sağlayacağı öngörülmektedir.

Yöntem

1. Serisin Ekstraksiyonu

Kozalar küçük parçalar halinde kesilmiş ve deiyonize suda 100 °C'de 120 dakika kaynatılmıştır. Kaynatıldıktan sonra serisin çözeltisi süzülmüş ve kontrollü buharlaştırma ile konsantre edilmiştir. Serisin solüsyonunun nihai konsantrasyonu, Lowry protein tahlil yöntemi ile belirlenmiştir (3).

2. Keratin Ekstraksiyonu

Koyun yünü keratininin ekstraksiyonu, Cal ve arkadaşlarının (2021) yapmış olduğu (grubumuz tarafından önerilen) keratin ekstraksiyon ve saflaştırma basamaklarına benzer bir şekilde yapılmıştır (4).

3. Kompozit Hidrojelin Üretimi

Elde edilen serisin ile reaksiyona girme afinitesine bağlı olarak koyun yünü keratini birleştirilerek kompozit bir doku mühendisliği ürünü elde edilmiştir Ürüne uygun bir çapraz bağlayıcı seçilmiş ve ürünün mikro yapısı düzenlenmiştir. Tüm bu ürün elde etme aşamaları için gerekli optimizasyonlar yapılmıştır.

4. Yapısal Karakterizasyonlar

Saflaştırılan serisin, keratin ve bu proteinlerden elde edilmiş serisin-keratin hidrojelinin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), X-Işını Difraksiyonu (XRD) ile yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre serisinin keratin ile modifiye edilip edilmediği kanıtlanmıştır. FT-IR spektrumları ve bu spektrumlar arasında yapılmış olan karşılaştırmalar ile numunelerdeki yapısal etkileşimler hakkında bilgiler elde edilmiştir.

5. Mikromekanik Test

Belirlenen konsantrasyon oranlarında hazırlanan hidrojellere basma testleri yapılmıştır. Serisin ve keratin oranlarının mekanik olarak dayanıklılığa etkileri karşılaştırılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Doğal bir polimer olan serisinin hem yapısal sağlamlığa katkıda bulunabilecek olması hem de hücre yenilenmesini destekleyebilecek biyouyumlu bir polimer olması nedeniyle doku mühendisliği yaklaşımlarında kullanılabilme potansiyeli bu araştırmanın konusu kapsamındadır. Bu kapsamda; çapraz bağlayıcı olarak kullanılan EDC/NHS'nin avantajları göz önünde bulundurularak bir çapraz bağlama prosedürü elde edilmiştir. Farklı serisin ve keratin konsantrasyonlarında S-K hidrojelleri hazırlanmış ve bu konsantrasyonların hidrojel oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Karar kılınan konsantrasyonlarda oluşturulan doku mühendisliği ürününün karakteristik özellikleri FT-IR ve XRD ile belirlenmiştir. FT-IR analizi, 4000–400 cm-1 dalga sayısı aralığında serisin, keratin ve S-K hidrojellerinin kimyasal yapılarını doğrulamak için yapılmıştır. Saf İS, β-tabaka yapısı ve amit II bantları ile ilgili, amit I'i temsil eden spesifik tepe noktaları ve amit III (C–N gerilmesi) zirvesi göstermiştir (5). Keratinin FT-IR spektrumu incelendiğinde ise peptit bağlarından kaynaklanan primer amin, amit I, II ve III olmak üzere dört karakteristik absorpsiyon bandı görülmüştür (6). Literatürde sunulmuş FT-IR sonuçlarının çalışmamızı destekler nitelikte olduğu görülmüştür. Çapraz bağlayıcılar olarak NHS ve EDC'nin kullanılması, peptitlerde ve proteinlerde bulunan karboksilik gruplar ile amin grupları arasında amit bağları oluşturmaya dayanan etkili bir strateji olduğu bilinmektedir (4). İS üzerindeki karboksil grubunu aktive etmek için EDC ve NHS kullanılmış, bu sayede CO2 gazı kabarcıklarının oluştuğu gözlemlenmiştir. FT-IR sonuçları XRD bulguları ile desteklenmiştir. Silva ve arkadaşlarının yapmış olduğu XRD sonuçlarına göre saf serisinin 2θ değeri 19.2˚'de büyük bir kırınım tepe noktası göstermiştir. Bu pikin, serisinde bulunan amino asitlerin hidroksil grupları arasındaki moleküller arası hidrojen bağı nedeniyle rastgele bobin yapısının β-tabaka yapısına dönüştürülmesinin karakteristiği olduğu savunulmuştur (7). Wu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada da keratin polimerinin 2θ değeri 19.9˚'da amorf yapıya sahip olduğunu gösteren bir pik belirtilmiştir (8). Çalışmamızda yapılan XRD analizinde de literatür sonuçlarına benzer olarak serisinde yaklaşık olarak aynı değerlerde bir pik, keratinde ise amorf yapıda olduğunu gösteren bir pik görülmüştür. Serisin-keratin kompozit malzemelerinde XRD spektrumundaki iki farklı sinyal şiddetine sahip polimerlerin reaksiyona girmesinden dolayı farklılaşan pik yoğunluğu ile başarılı bir reaksiyon gerçekleştiği de kanıtlanmıştır.

Ayrıca mekanik özellikleri değerlendirmek için basma testi yapılmıştır. İS ve keratin içeriklerine göre mekanik sıkıştırmaya olan dayanım oranları karşılaştırılmıştır. Bu bağlamda literatürde yayınlanan bazı çalışmalar, İS oranı arttıkça malzemenin sıkışma mukavemetinin arttığını kanıtlar niteliktedir (5). Yaptığımız çalışmada serisin ve keratin oranlarının literatürde var olan makalelerce anlamlı sonuçlar verdiği, serisin oranı arttıkça malzemenin geriniminin arttığı gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda serisin ve keratinin *in situ* reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği sonucuna varılmış, ileri analizler için kullanılabilecek bir kompozit biyomalzeme adayı olduğu düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyomalzeme, İpek Serisini, Biyouyumluluk, Hidrojel, In Situ Çapraz Bağlama

Kaynakça

1. Silva AS, Costa EC, Reis S, et al. Silk Sericin: A Promising Sustainable Biomaterial for Biomedical and Pharmaceutical Applications. Polymers (Basel). 2022;14(22):1–22.

2. Vineis C, Cruz Maya I, Mowafi S, et al. Synergistic effect of sericin and keratin in gelatin based nanofibers for in vitro applications. Int J Biol Macromol. 2021;190(June):375–81.

3. Noosak C, Jantorn P, Meesane J, Voravuthikunchai S, Saeloh D. Dual-functional bioactive silk sericin for osteoblast responses and osteomyelitis treatment. PLoS One [Internet]. 2022;17(3 March):1–13.

4. Cal F, Sezgin Arslan T, Derkus B, Kiran F, Cengiz U, Arslan YE. Synthesis of Silica-Based Boron-Incorporated Collagen/Human Hair Keratin Hybrid Cryogels with the Potential Bone Formation Capability. ACS Appl Bio Mater. 2021;

5. Zhang Y, Liu J, Huang L, Wang Z, Wang L. Design and performance of a sericin-alginate interpenetrating network hydrogel for cell and drug delivery. Sci Rep. 2015;5(July):1–13.

6. Xu S, Sang L, Zhang Y, Wang X, Li X. Biological evaluation of human hair keratin scaffolds for skin wound repair and regeneration. Mater Sci Eng C [Internet]. 2013;33(2):648–55.

7. Silva VR, Hamerski F, Weschenfelder TA, Ribani M, Gimenes ML, Scheer AP. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on the biosorption of Bordeaux S dye by sericin powder derived from cocoons of the silkworm Bombyx mori. Desalin Water Treat. 2016;57(11):5119–29.

8. Wu M, Shen S, Yang X, Tang R. Preparation and study on the structure of keratin/PVA membrane containing wool fibers. IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 2017;254(4).

YEŞİL ÇAY EKSTRESİ KATKILI KAZİNAT/KİTOSAN FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Eda Ersoy, Buket Onat & Filiz Uğur Nigiz*

Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
filiz.ugurr@gmail.com

Özet

Plastik türevli ambalajların tükenme riski ve insan sağlığına zararı nedeniyle plastik ambalaja alternatif biyobozunur ambalaj endüstrisi gün geçtikçe daha çok tercih edilmektedir. Bu nedenle özellikle biyolojik temelli, biyobozunur filmlerin üretimi ile ilgli hem ticari hem de bilimsel yönden sürekli bir gelişim sözkonusudur. Bu çalışmada, antioksidanca zengin yeşilçay ekstresinin kitosan/sodyum kazeinat esaslı filmlerin optik, su ve nem tutma, kimyasal kararlılık gibi yapısal özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, farklı oranlarda yeşilçay ekstresi ve sodyum kazeinat içeren kitosan/sodyum kazeinat filmleri oluşturulmuştur. Sodyum kazeinat ve kitosan içerik oranı değişen ekstre oranlarına göre sabit bırakılmıştır. Filmlerin bağ yapıları Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, mekanik özellikleri için çekme testi, morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. Ayrıca nem içeriği, su absorpsiyon değerleri, farklı pH değerlerindeki çözünürlükleri, opaklık değerleri de analiz edilerek gıda ambalajı için en uygun oran belirlenmiştir. Yeşilçay ekstresi, opaklığı arttırmış, mekanik dayanımı arttırmış, su absorpsiyon kapasitesi ve suda çözünürlüğü azaltmıştır. Sonuçlar, filmlerin potansiyel bir ambalaj olduğunu ve ilerleyen zamanlarda da gıda ambalaj endüstrisinde kullanılabilir olabileceğini göstermiştir.

Problem Durumu

Gıda endüstrisi çok çabuk bozulan ürünlerin paketlenmesiyle ilgili sorunları çözme yönünde sorunlarla karşı karşıya kalmakta ve sorunların çözülmesiyle ilgili araştırmalar yapılmaktadır. Plastik ürünler günümüzdeki ambalajlama ihtiyacını karşılasa bile ileride tükenme riski, insan sağlığına zararlılığı ve geri dönüştürülme açısından yetersiz kalmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için petrol türevli ambalajlar yerine yenilenebilir özellikte, doğa dostu ürünler tercih edilmektedir [1]. Biyobazlı polimerler doğada parçalanarak çevresel kirliliği azalttığı için ve insan sağlığına toksik olmadığından sentetik polimerlerden daha çok tercih edilmektedir. Gıdanın saklanacağı ambalajın antimikrobiyal olması ve gıdanın ambalajla temasından dolayı sitotoksisitesinin az olması tüketici tarafından istenen özelliklerdir. Uzun süre market raflarında saklanacağından dolayı ambalajın su buhar geçirgenliği azaltılıp gıdanın raf ömürlerinin arttırılmasına ihtiyaç vardır. Gıdaların içerisine insan sağlığına zararlı katkı maddeleri eklemeyerek raf ömrünü arttırmak mümkündür. Antimikrobiyal ajanlar ve antioksidanlar gıdanın yüzeyindeki bakteri kontaminasyonunu en aza indirerek gıdanın raf ömrünü arttırmaktadır. pH faktörüne bağlı olarak gıdanın tazeliğini incelemek için akıllı paketleme ambalajları üretilmektedir. Ambalaj sektöründeki firmalar, tüketicilerin de isteklerini göz önünde bulundurarak aktif gıda ambalajlarına karşı yenilikçi yöntemler peşindedir. Bu açıdan aktif paketleme, gıdaların raf

ömürlerini uzatmak ve kalite güvenliğini korumak için kullanılan bir yöntemdir. Son zamanlarda bu biyopolimerlerden yenilenebilir aktif ambalaj malzemesi yapmak için biyopolimer matrisine doğal antioksidanların ve nano dolgu maddelerinin dahil edilmiştir. Bu biyopolimer matrisinin mekanik özellikleri ve ambalaj filmleri boyunca su buharı/oksijen taşınmasına karşı direnci geliştirmiştir. Dolgu maddesi olarak nanomalzemeler, gıda ambalajlarının saklama süresini uzatmıştır. Polimer matrisinin gaz ve su bariyer özelliklerini iyileştirmiştir [2,3].

Yöntem

Kitosan/Sodyum Kazeinat film üretimi Volpe vd. (2017) çalışmasından uyarlanmıştır. Buna göre; sodyum kazeinat (SC) çözeltisi hazırlamak için SC tozu, 0.02 M TRIS içinde dağıtılıp oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Kitosan çözeltisi hazırlamak için kitosan tozu, hacimce %1'lik asetik asit içinde 6 saat 600 rpm manyetik karıştırmayla oda sıcaklığında hazırlandı. Sodyum kazeinat/Kitosan çözeltileri birbiriyle manyetik karıştırıcı altında karıştırılıp plastikleştirici olarak matrise gliserol ilave edildi [4].

Yeşilçay ekstre çözeltisinin hazırlanması: Kurutulmuş yeşil çay yaprakları havanda öğütüldü. Ekstraksiyon için, 50 ml kloroforma 0,5 g yeşil çay tozu eklendi ve yaklaşık 3 saat boyunca 50 °C'de geri soğutucu altında sürekli karıştırıldı. Karışım filtre kağıdından süzüldü. Elde edilen kloroform ve yeşil çay özü saklandı [5].

Film üretimi: Kitosan ve sodyum kazeinat yapılı filmler oluşturmak için çözelti dökme yöntemi kullanıldı. Karıştırılan çözelti petri kabı veya cam kaba dökülüp vakum fırınında 40°C'de 24 saat buharlaştırıldı. İhtiyaç dahilinde filmlere çapraz bağlayıcı petri kabına dahil edilerek 1-2 saat beklenildi. Kalıptan çıkarıldıktan sonra bütün karakterizasyon testleri yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sodyum Kazeinat/ Kitosan tabanlı oluşturulan, antioksidan yeşilçay özütü içeren biyonanokompozit filmi başarıyla hazırlanmıştır. Sodyum kazeinat konsantrasyonu %50'den fazla olan filmlerin dayanımlarının çok düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin kazeinatın aşırı suya ilgisi olması ve bu nedenle su ile karşılaştığında aşırı su çekip mekanik olarak zayıflamasına bağlanmıştır. Biyokompozit filmde sodyum kazeinat içeriği %20'den %60'ye arttıkça opaklık değerinin 2,505 A'dan 11,934 A'a arttığı görülmüştür. Filmdeki sodyum kazeinat oranı arttıkça filmin opaklığı artmıştır. Sodyum kazeinat oranı arttıkça filmin nem içeriği yüzdesi artmıştır. Bu filmlerin farklı pH'larda filmlerin çözünürlüğü de incelenmiştir. Sodyum kazeinatlı filmlerin çok asidik çözeltide (pH 2) filmlerin şişip parçalandığı, çok bazik çözeltide (pH 11) ise filmlerin çok az şiştiği gözlenmiştir.

Kazeinat oranının etkisi belirlendikten sonra en uygun kazeinat oranının hem mekanik hem de nem içeriği açısından %20 olduğu belirlenmiştir. Ardından bu oranla hazırlanan çözeltilere yeşil çay ekstresi %0.1-1 oranında eklenmiştir. Yeşilçay ekstresinin içeriği %0,1'den %1'e arttıkça opaklık değeri 8,11A'den 9,85A'e çıkmıştır. Opaklık değerlerinin artması filmlerin ışığı emme kuvvetini ve filmin şefaflığını azalttığını göstermektedir. Ağırlıkça %0,1'lik yeşilçay özütüyle hazırlanan matris, nem içeriği yüzdesinde saf filmlere göre azalma gözlenmiştir. Su absorpsiyon kapasitesi ise yeşilçay

ektresinin oranın artmasıyla %61,53'den %25,58'e düşmüştür. Bu verilere dayanarak yeşilçay özütü eklenmesi filmlerin suya karşı dayanıklılığını arttırdığı sonucuna varılmıştır. Literatürde de benzer şekilde yeşil çayın film üzerinde çapraz bağlanma etkisi yarattığı rapor edilmiştir.

Farklı pH'larda filmlerin çözünürlüğü yeşilçayın oranına bağlı olarak da incelenmiştir. %20 sodyum kazeinat içeren filme, yeşilçay ekstresinin %1 eklenmesi, yaklaşık %20 oranında asidik-bazik çözeltide çözünürlüğünü düşürmüştür. Yeşilçay ekstresinin yüzdesindeki artış filmin çözünürlüğünü iyi yönde geliştirdiği sonucuna varıldı.

Son olarak filmlerin mekanik dayanımının da yeşil çay eklenmesi ile arttığı görülmüştür. Sonuç olarak tamamen doğal yollarla, biyobozunur malzemelerle hazırlanan filmlerin ambalaj olmaya müsait olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: yeşil çay, kitosan film, kazeinat film, gıda ambalajı

Kaynakça

[1] Aider, M. (2010). "Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry." LWT-food science and technology, 43(6), 837-842.

[2] Zhang, X., Xiao, G., Wang, Y., Zhao, Y., Su, H., & Tan, T. (2017). "Preparation of chitosan-TiO2 composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications." Carbohydrate Polymers, 169, 101-107.

[3] Emamhadi, M. A., Sarafraz, M., Akbari, M., Fakhri, Y., Linh, N. T. T., & Khaneghah, A. M. (2020). "Nanomaterials for food packaging applications: a systematic review. Food and Chemical Toxicology", 146, 111825.

[4] Volpe, S., Cavella, S., Masi, P., & Torrieri, E. (2017). Effect of solid concentration on structure and properties of chitosan-caseinate blend films. Food Packaging and Shelf Life, 13, 76-84.

[5] Sadeghi, A., Razavi, S. M. A., & Shahrampour, D. (2022). "Fabrication and characterization of biodegradable active films with modified morphology based on polycaprolactone-polylactic acid-green tea extract." International Journal of Biological Macromolecules, 205, 341-356.

DRP1 PROTEİNİN ESNEKLİĞİNİ GÖZ ÖNÜNDE BULUNDURARAK DRP1 İNHİBİTÖR MOLEKÜLLERİN İN-SİLİKO TARANMASI

Esra Bardakcı [1,*], Şeyma Bulut [2], Ebru Hacıosmanoğlu Aldoğan [3], Gülden Budak [4], Muhammet Bektaş [5], Handan Akçakaya [5], Sefer Baday [6] & Fulya Dal Yöntem [7]

[1] Hesaplamalı Bilim ve Mühendislik Istanbul Teknik Üniversitesi
[2] Biyoteknoloji Bezmi Âlem Vakıf Üniversitesi
[3] Biyofizik Bezmi Âlem Vakıf Üniversitesi
[4] Tıbbi Biyoloji ve Genetik Istanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi
[5] Biyofizik Istanbul Üniversitesi
[6] Bilişim Enstitüsü Istanbul Teknik Üniversitesi
[7] Biyofizik Koç Üniversitesi
bardakciesra95@gmail.com

Özet

Bu çalışmanın amacı, kanser, diyabet ve nörodejeneratif hastalıkların gelişimi ve ilerlemesinde rol oynayan mitokondriyal fizyon mekanizmasına yönelik ilaç potansiyeli taşıyacak yeni ve spesifik bir inhibitör geliştirmektir.

Son yapılan çalışmalarda kanser hücrelerinin apoptoza direnç kazanabilmek için mitokondriyal dinamiklerini değiştirdiği (mitokondriyal fizyon proteini, Drp1, ifadesinde artış şeklinde) bilinmektedir (Inoue-Yamauchi, vd.,2012). Bu artışın doğal sonucu tümör başlangıcı ve dönüşüm süreçlerini destekler, biyoenerjetik ve biyosentetik gereksinimleri de düzenler. Ayrıca tip 1 diyabet ve nörodejeneratif hastalıklarda da Drp1'in ifadesinin arttığı bildirilmiştir (Reddy, vd.,2011). Bu nedenle mitokondriyal fizyonu hedef alan inhibitör ya da inhibitörlerin geliştirilmesi, mitokondriyal dinamik düzensizliklerin rol oynadığı hastalıklara yönelik tedavilerin geliştirilmesi ve mitokondriyal dinamik süreçlerinin biyolojik temellerinin araştırılması açısından oldukça önem kazanmaktadır.

Mitokondri dış membranında bulunan MiD49 ve MiD51 proteinlerinin Drp1 proteininin mitokondriye taşınmasında görev alarak mitokondriyal fizyonda işlevsel rolü olduğu gösterilmiştir (Palmer, vd.,2011). Fizyon mekanizmasında, GTP molekülünün DRP1 proteinin G bölgesine bağlanmasının DRP1-MiD49/MiD51 etkileşimine sebep olduğu da gösterilmiştir (Kalia, vd.,2018). Bu nedenle DRP1 proteinin G bölgesi ilaç bağlanma hesapları için önemli bir bağlanma bölgesi olmaktadır.

Bu çalışma kapsamında DRP1-GTPaz bağlanma bölgesi ve bölgenin esnekliğinin ilaç tasarımı çalışmalarında hesaba katılarak geliştirilecek ve sentezlenecek inhibitörler Drp1-GTPaz aktivitesini hedef almaktadır.

Problem Durumu

Mitokondri, hücresel strese karşı mitokondriyal kütle değişimi, füzyon ve fizyon mekanizması ve hücre içi konum değişiklikleri ile yanıt veren oldukça dinamik bir organeldir.

Mitokondrilerin bağlantılı bir şekilde uzamış halde bulunmaları mitokondriyal füzyon mekanizması ile açıklanırken, daha küçük çapta fragmente halde bulunan mitokondriler, mitokondriyal fizyon mekanizmasıyla oluşur. Mitokondriyal fonksiyonlar ve mitokondriyal dinamikler (fizyon ve füzyon), apoptoz, yaşlanma gibi biyolojik süreçlerin yanında obezite, diyabet, Parkinson, Alzheimer ve kanser gibi birçok kompleks hastalığın moleküler mekanizmasının anlaşılmasında da önemli role sahiptir (Bordt vd.,2017; Reddy, vd.,2011).

Son yapılan çalışmalarda kanser hücrelerinin apoptoza direnç kazanabilmek için mitokondriyal dinamiklerini değiştirdiği (mitokondriyal fizyon proteini, Drp1, ifadesinde artış şeklinde) bilinmektedir (Ferreira-da-Silva, vd.,2015). Bu nedenle mitokondriyal fizyonu hedef alan inhibitör ya da inhibitörlerin geliştirilmesi, mitokondriyal dinamik düzensizliklerin rol oynadığı hastalıklara yönelik tedavilerin geliştirilmesi ve mitokondriyal dinamik süreçlerinin biyolojik temellerinin araştırılması açısından oldukça önem kazanmaktadır.

Hedef inhibitör molekülünün, mitokondriyal fizyonda görev alan Drp1 ile mitokondri dış membranında bulunan ve Drp1'in bu bölgede lokalize olmasında aktif rol oynayan MiD49/51 proteinleri arasındaki etkileşimi inhibe etmesi planlanmıştır.

Kalia ve ark. yaptıkları çalışmada GTP molekülünün DRP1 proteinin G bölgesine bağlanmasının DRP1-MiD49/MiD51 etkileşimine sebep olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle DRP1 proteinin G bölgesi ilaç bağlanma hesapları için önemli bir bağlanma bölgesi olmaktadır.

Söz konusu Drp1-GTPaz aktivitesinin inhibisyonu için her ne kadar piyasada iki farklı inhibitör bulunsa da bu inhibitörlerin spesifik olmayan etkilerinin bulunduğu ortaya konulmuştur (Bordt vd., 2017; Preta vd., 2015).

Yöntem

Yapı-tabanlı ilaç tasarım çalışmalarında çoğunlukla X-ışını kristalografi deneylerinden elde edilen protein üç boyutlu yapıları kullanılmaktadır. Bu yapılar statik yapılar olup proteinlerin fizyolojik ortamlarda proteinlerin alabildikleri konformasyonları için tek bir protein yapısı üzerinde değil protein esnekliğini yansıtan protein yapı topluluğu üzerine bağlanma ("ensemble docking") hesaplarını gerçekleştirme yaklaşımı ortaya çıkmıştır (Ganesan vd., 2017; Sledz ve Caflisch, 2018).

Bu çalışmada DRP1-GTPaz bağlanma bölgesinin esnekliğinin inhibitör arayışında hesaba katılması hedef alınmıştır ve bu doğrultuda DRP1-GTPaz bölgesinin esnekliği hesap edilmek üzere MD simülasyonları ile Drp1 Xray kristal yapılarından 20 protein yapısı elde edilmiştir.

Tasarlanan 20 protein yapısı ve mevcut kristal yapılar da kullanılarak ~3.3 milyon ligand molekülü tarandı ve test edilmek üzere, ilaç potansiyeli taşıyan yapılar seçildi.

~3.3 milyon yapıyı filtrelemek için ise çeşitli docking programlarından elde edilen skorlar birleştirip-daraltma (merging and shrinking) stratejisi ile değerlendirildi. Sonrasında ADME/T ve kümeleme hesapları da yapıldı.

Son filtrede MD simülasyon ile protein bağlandığı bölgede stabil olan ligand molekülleri için MM/GBSA hesapları da yapılarak ligandların bağlanma istekleri tekrar değerlendirildi ve test edilmek üzere potansiyel ilaç olabilecek moleküller seçildi.

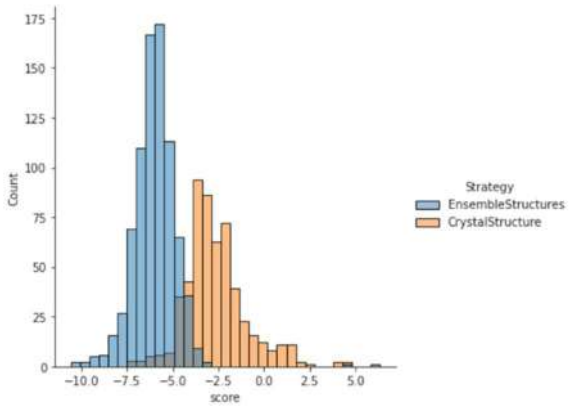
Beklenen/Geçici Sonuçlar

DRP1-GTPaz bağlanma bölgesinin esnekliğini yapılacak çalışmalarda hesaba katmak üzere 20 yapı tasarlandı.

Diğer taraftan Drp-1 kristal yapı (4h1u) ile ve üç farklı program kullanılarak yapılan docking hesaplalarından seçilen 200.000 ligand molekülü kullanılarak, AutoDock VINA ve LeDock programlarıyla ensemble yapıları üzerinde docking hesapları yapıldı.

Birleştirip-daraltma stratejisi ile her iki program için de 200.000 molekülün en iyi skoru elde ettiği yapılar ve en iyi skorları tablo haline getirildi. Her iki tablonun en iyi ilk 10.000 molekülü çekildi ve hem LeDock hem de AutoDock VINA programının en iyi skora sahip ilk 10.000 molekülünün içerisinde olan moleküller bulundu. Elde edilen sonuçlarda her iki programın da ilk 10.000'i içerisinde bulunan ortak 805 molekül olduğu ve bu 805 ligandın 369 tanesinin en iyi skoru elde ettiği yapıların da ortak olduğu görüldü.

AutoDock VINA ve LeDock ile elde edilen 805 yapı için GlideXP ile de uygulanan docking hesapları birleştirip daralma strateji ile raporlanıp incelendi. Daha sonra uygulanan stratejiye göre her bir yapının en iyi skoru elde ettiği ensemble yapısı için elde edilen skor tablosundan en iyi bağlanma skoruna sahip ilk 200 yapı sonraki adımlarda kullanılmak üzere tablodan çekildi.



Şekil 1. Drp-1 kristal yapısı (4h1u) ile yapılan GlideXP docking hesaplarından elde edilen dağılım grafiği (turuncu) ve 20 ensemble yapıdan birleştirip daraltma stratejisi ile elde edilen skorların dağılım grafiğinin (mavi) gösterimi.

Şekil 1'de açıkça görüldüğü üzere, ensemble yapıları ile uygulanan strateji bize kristal yapı ile elde ettiğimiz sonuçlardan daha iyi sonuçlar verdi.

GlideXP skorları, ADME/T ve clustering sonuçlarıyla birlikte göz önünde bulundurularak ilk 100 ligand yapı daha sonraki adımlarda kullanılmak üzere çekildi. Elde edilen 100 ligand yapının en iyi skoru elde ettiği protein ile bağlanma pozu kullanılarak Desmond ile 100 simülasyon sistemi hazırlandı.

Son olarak, Glide skoru, clustering & ADME/T verileri, 100ns'lik simülasyon süresinde görünür stabilitesi, RMSD tablosu ve MM/GBSA skorları toplu olarak değerlendirilerek, test edilecek 20 yapı seçildi.

Seçilen 20 yapı sipariş aşamasında, gelecekte aktivitesi laboratuvar ortamında test edilecek ve başarılı olan moleküller üzerinde bağlanma isteklerini maksimize etmek üzere optimizasyon çalışmaları yürütülecektir.

Anahtar Kelimeler: mitokondri, ilaç-protein etkileşimi, kanser, nörodejeneratif hastalıklar, diyabet, bilgisayar destekli ilaç tasarımı, küçük molekül inhibitörleri

Kaynakça

1. Inoue-Yamauchi, A., Oda, H. 2012. "Depletion of mitochondrial fission factor DRP1 causes increased apoptosis in human colon cancer cells". Biochem Biophys Res Commun, 421 (1), 81-85.
2. Reddy, P.H., Reddy, T.P., Manczak, M., Calkins,M.J., Shirendeb, U., Mao, P. 2011. "Dynamin-related protein 1 and mitochondrial fragmentation in neurodegenerative diseases". Brain Res Rev, 67 (1-2), 103-118.
3. Palmer, C.S., Osellame, L.D., Laine, D., Koutsopoulos, O.S., Frazier, A.E., Ryan, M.T. 2011. "MiD49 and MiD51, new components of the mitochondrial fission machinery". EMBO Rep, 12 (6), 565-573.
4. Kalia, R., Wang, R.Y., Yusuf, A., Thomas, P.V., Agard, D.A., Shaw, J.M., Frost, A. 2018. "Structural basis of mitochondrial receptor binding and constriction by DRP1". Nature, 558 (7710), 401-405.
5. Bordt, E.A., Clerc, P., Roelofs, B.A., Saladino, A.J., Tretter, L., Adam-Vizi, V., Cherok, E., Khalil, A., Yadava, N., Ge, S.X., vd. 2017. "The Putative Drp1 Inhibitor mdivi-1 Is a Reversible Mitochondrial Complex I Inhibitor that Modulates Reactive Oxygen Species". Dev Cell, 40 (6), 583-594 e586.
6. Preta, G., Cronin, J.G., Sheldon, I.M. 2015. "Dynasore- not just a dynamin inhibitor". Cell Communication and Signaling, 13 (1), 24.
7. Ferreira-da-Silva, A., Valacca, C., Rios, E., Populo, H., Soares, P., Sobrinho-Simoes, M., Scorrano, L., Maximo, V., Campello, S. 2015. "Mitochondrial dynamics protein Drp1 is overexpressed in oncocytic thyroid tumors and regulates cancer cell migration". PLoS One, 10 (3), e0122308.

8. Ganesan, A., Coote, M.L., Barakat, K. 2017. "Molecular dynamics-driven drug discovery: leaping forward with confidence". Drug Discovery Today, 22 (2), 249-269.
9. Sledz, P., Caflisch, A. 2018. "Protein structure-based drug design: from docking to molecular dynamics". Curr Opin Struct Biol, 48 93-102.

FİTOKİMYASALLARIN PANKREAS KANSERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İSTATİSTİKSEL İNCELEMESİ

Destina Ekingen Genç [1,*], Özlem Özbek [1], Burcu Oral [1], Ramazan Yıldırım [1] & Nazar Ileri Ercan [2]

[1] Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
destinagenc@hotmail.com

Özet

Pankreas kanserinin görülme sıklığı her yıl artmakta, ölüm oranı da orantılı olarak her yıl yükselmektedir. Günümüzde halihazırda kullanılan tedavi yöntemlerinin çeşitli yan etkilerinden dolayı, insan bedeni ile uyumlu ve minimal düzeyde yan etkiye sahip olan tedaviler araştırılmaktadır. Bitki bazlı olan fitokimyasallar, doğal anti-enflamatuar ve anti-kanser özelliklere sahip olabilmektedir. Bu çalışmada, farklı fitokimyasalların çeşitli pankreatik kanser hücre tiplerine etkileri, konsantrasyon ve zaman değişkenleri göz önüne alınarak araştırılmıştır. 2400'e yakın veri toplanarak oluşturulan veri havuzunda deneysel olarak elde edilmiş hücre canlılığı ve hücre apoptozu (programlanmış hücre ölümünün ana tiplerinden birinin) sonuçları yorumlanmıştır. Hücre canlılığı ile hücre apoptozu beklendiği gibi ters orantılı bulunmuştur. Veri setinde en çok çalışılan fitokimyasal çeşitleri arasında Benzil İzotiyoyanat (Benzyl Isothioyanate), pankreatik kanser hücrelerinin canlılığını en çok azaltan fitokimyasal olarak belirlenmiştir. Hücre apoptozu ise Fisetin (Fisetin) ve Zerdeçal (Curcumin) fitokimyasallarında yüksek bulunmuştur. Bu ön çalışma sonuçlarına dayanarak çalışmanın ileriki aşamalarında makine öğrenimi teknikleri kullanılarak fitokimyasalların etkileyicilik seviyeleri belirlenmesi amaçlanmıştır.

Problem Durumu

Pankreas kanseri, dünyada en sık görülen 14. kanser çeşididir ve ölüm oranı diğer kanser tipleri arasında 7. sıradadır [1]. Bu durumun sebebi, hastaların %95'inin teşhisinin kanserin ileri evresinde yapılabilmesindendir [2]. Sigara ve alkol kullanımı, diyabet, genetik faktörler ve beslenme düzeninin pankreas kanseri için bilinen en yaygın risk faktörleridir [3]. Bunun yanı sıra erkeklerde kadınlara kıyasla daha sık görülmesine rağmen, yaşın artmasıyla birlikte cinsiyetin etkisi azalmaktadır [4]. Pankreas kanseri için en etkili tedavi yolunun ameliyat olduğu bilinmektedir; fakat bölgesel rezeksiyon, kanserin tekrardan nüksetmeyeceğini garanti etmemektedir [2]. Bu sebeple, pankreas kanseri için alternatif tedavi yolları aranmaktadır. Fitokimyasallar, bitki kökenli elde edilen ve genellikle yüksek radikal süpürücü aktiviteye sahip olan biyoetken maddelerdir [5]. Flavonoidler, polifenoller, allil sülfürler, izotiyosiyanatlar gibi çeşitli alt gruplara ayrılabilen fitokimyasallar; kanserli hücrelere odaklanarak yan etkileri minimize eden bir mekanizmaya sahip olduğu için gittikçe popülerleşen bir çalışma alanı haline gelmiştir [6][7]. Kanserin büyümesini ve ilerlemesini, hücre döngüsünü yavaşlatma, apoptozu artırma ve antioksidatif aktiviteyi indükleme şeklinde gerçekleştiren fitokimyasallar,

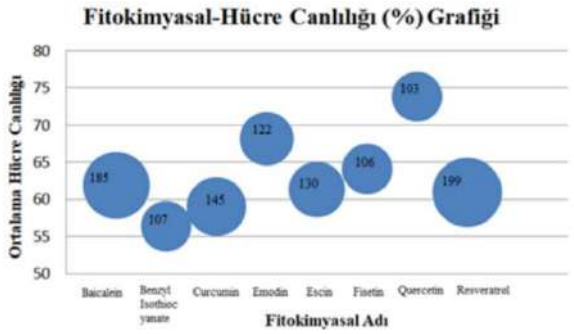
potansiyel ilaç grubu olarak görülmektedir [8]. Bu çalışma, farklı fitokimyasalların pankreas kanserli hücreler üzerindeki hücre canlılığı ve apoptoz indüksiyonu testleri sonucundaki etkilerini sunmayı amaçlamaktadır.

Yöntem

Pankreas kanserinde fitokimyasalların etkilerini ve olası tedavi methodları olarak kullanılması için yapılmış çalışmaların verileri Google Scholar ve Web of Science siteleri üzerinden taranmıştır. Literatür taraması "pancreatic cancer (pankreas kanseri)", "phytochemicals (fitokimyasallar)", "cell apoptosis (hücre apoptozu)", "cell viability (hücre canlılığı)", "potential treatment (potansiyel tedavi)" anahtar kelimeleri ile yapılmıştır. Veri seti, farklı fitokimyasallar için, fitokimyasalın çözdürüldüğü çözücü, kullanılan kanserli hücre tipi, kullanılan kanserli hücre ortamı, fitokimyasal konsantrasyonu, deney süresi, hücre canlılığı tahlil çeşidi, hücre canlılığı (%), apoptoz tahlil çeşidi, hücre apoptozu (%) bilgilerini içermektedir. 2004-2022 yılları arasındaki çalışmalar incelenerek 2400 den fazla veri, veri setine eklenmiştir. Temelde fitokimyasal çeşidinin hücre canlılığı (%) ve hücre apoptozuna (%) etkisini incelenmiştir. Her fitokimyasal için hücre canlılığı (%) ve hücre apoptoz (%) verilerinin ortalaması alınarak betimsel olarak sunulmuştur. Esas amaç az konsantrasyon ile çok etki görmek olduğu için etkisi çok olduğu belirlenen fitokimyasalların konsantrasyon verileri karşılaştırılmıştır. Ön sonuçlarla oluşturulan grafiklerdeki verilerin, çalışmanın ileriki aşamalarında Birliktelik Kuralları Analizi (Association Rule Mining) kullanılarak makine öğrenmesi yöntemiyle daha detaylı incelenmesi amaçlanmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

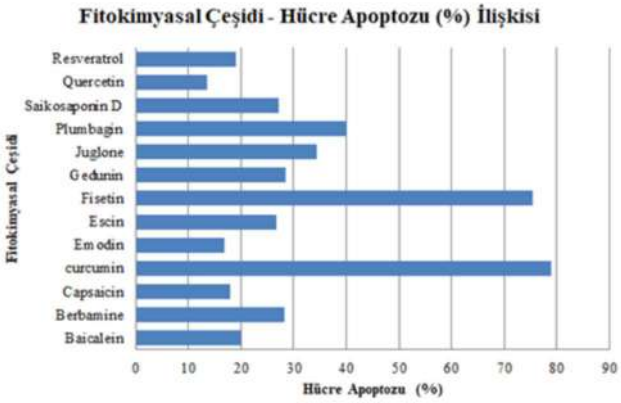
Veri setinde ilk olarak pankreas kanserine karşı etkili olan fitokimyasalların ortalama hücre canlılığı ile olan ilişkisi incelenmiştir. Ön sonuçlara göre, veri setinde en çok geçen Baicalein (Baicalein), Benzyl Isothiocyanate, Curcumin, Emodin (Emodin), Escin (Escin), Fisetin, Kersetin (Quercetin), ve Resveratrol (Resveratrol) fitokimyasalları ve ortalama hücre canlılığı (yüzdesel olarak) betimsel sonuçları Şekil 1'de gösterilmiştir. Farklı konsantrasyon ve zamanlarda yapılan deneylerin ortalamasına göre, en çok çalışılan fitokimyasallar arasında kanser hücrelerinin ortalama en düşük canlılığını koruduğu fitokimyasal, Benzyl Isothioyanate olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Hücre Canlılığının Fitokimyasal Çeşidine Göre Değişim Grafiği (sembol büyüklüğü ve içindeki rakam o kimyasalla ilgili data sayısını göstermektedir).

Benzyl Isothioyanate için konsantrasyon ile hücre canlılığının arasında beklenildiği gibi ters bir orantı bulunmuştur. Bunun yanı sıra, Benzyl Isothioyanate için kullanılan hücre büyüme ortamının da önemli olduğu görülmüştür. Hücre ortamının sadece DMEM olması, 75% DMEM+25% M3 Base Medium şeklindeki hücre büyütme ortamına göre daha düşük hücre canlılığına sebep olmuştur. RPMI 1640 ortamında ise ortalama hücre canlılığı en düşük bulunmuştur.

Benzer şekilde en çok kullanılan fitokimyasal çeşidi ve ortalama hücre apoptozu (yüzdesel olarak) ilişkisi incelenmiştir. Şekil 2.'de görüldüğü gibi Fisetin ve Curcumin, pankreas kanserli hücrelerin apoptozunda yüksek bir ortalama değere sahiptir. Beklenildiği gibi yüksek apoptoz ortalama oranına sahip fitokimyasallarda düşük hücre canlılığı tespit edilmiştir. En yüksek hücre canlılığına sahip Quarcetin, düşük apoptoz ortalama yüzdesine sahiptir



Şekil 2. Fitokimyasal Çeşidi ve Hücre Apoptozu (%) Arasındaki İlişki.

Ortalama apoptoz yüzdesi en fazla çıkan Curcumin için kullanılan hücre büyütme ortamındaki değişiklikler çok fazla etkili değilken Fisetin için DMEM kullanımında, RPMI 1640'a kıyasla ortalama apoptoz yüzdesi daha yüksek gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pankreas kanseri, fitokimyasal, hücre canlılığı, hücre apoptozu

Kaynakça

[1] A. McGuigan, P. Kelly, R. C. Turkington, C. Jones, H. G. Coleman, and R. S. McCain, "Pancreatic cancer: A review of clinical diagnosis, epidemiology, treatment and outcomes," *World J. Gastroenterol.*, vol. 24, no. 43, pp. 4846–4861, Nov. 2018, doi: 10.3748/wjg.v24.i43.4846.

[2] H. G. Beger, B. Rau, F. Gansauge, B. Poch, and K.-H. Link, "Treatment of Pancreatic Cancer: Challenge of the Facts," *World J. Surg.*, vol. 27, no. 10, pp. 1075–1084, Oct. 2003, doi: 10.1007/s00268-003-7165-7.

[3] P. Koçatakan and H. Ataseven, "Pankreas Kanseri," *Ankara Eğitim ve Araştırma Hastan. Tıp Derg.*, vol. 54, no. 1, pp. 59–65, Apr. 2021, doi: 10.20492/aeahtd.806164.

[4] R. Yolaçan, E. Yiğit, Ü. Karabulut, A. Üzel, F. Uçmak, and M. KAYA, "Pankreas Kanseri Tanılı Hastalarımızda Prognostik Faktörlerin İncelenmesi," *Dicle Tıp Derg.*, pp. 159–167, Mar. 2022, doi: 10.5798/dicletip.1086337.

[5] H. I. Mohamed, H. S. El-Beltagi, S. M. Jain, and J. M. Al-Khayri, "Date palm (Phoenix dactylifera L.) secondary metabolites: Bioactivity and pharmaceutical potential," in *Phytomedicine*, Elsevier, 2021, pp. 483–531.

[6] Y. Dundar, "Fitokimyasallar ve Sağlıklı Yaşam," *Kocatepe Tıp Derg.*, vol. 2, pp. 131–138, 2001.

[7] S. Singh, B. Sharma, S. S. Kanwar, and A. Kumar, "Lead Phytochemicals for Anticancer Drug Development," *Front. Plant Sci.*, vol. 7, Nov. 2016, doi: 10.3389/fpls.2016.01667.

[8] A. S. Choudhari, P. C. Mandave, M. Deshpande, P. Ranjekar, and O. Prakash, "Phytochemicals in Cancer Treatment: From Preclinical Studies to Clinical Practice," *Front. Pharmacol.*, vol. 10, Jan. 2020, doi: 10.3389/fphar.2019.01614.

OMURİLİK YARALANMALARININ TEDAVİSİNDE KULLANILMAK ÜZERE KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN, ENJEKTE EDİLEBİLİR VE İLETKEN ÖZELLİKTE HİDROJEL TEMELLİ DOKU İSKELELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE NÖRAL DOKU MÜHENDİSLİĞİ İÇİN POTANSİYELLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Gülşah Torkay [1,*], Selahattin Barış Çay [2], Banu Kocaağa [3], Nahid Aghabalapoor Keshtıban [4], Nisa Nur Turan [4], Ali Gelir [4], F. Seniha Güner [3] & Ayça Bal Öztürk [5]

[1] Kök Hücre ve Doku Mühendisliği Istinye Üniversitesi
[2] Biyoloji Istanbul Üniversitesi
[3] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
[4] Fizik Istanbul Teknik Üniversitesi
[5] Eczacılık Fakültesi Istinye Üniversitesi
torkaygulsahh@gmail.com

Özet

Son yıllarda doku mühendisliği yardımıyla birçok hastalığa tedavi geliştirmede ilerleme kaydedilmiştir [1]. Doku mühendisliği yaklaşımlarından biri de hücreleri taşıyan, gerçek bir hücre dışı matris (ECM) görevi gören ve hasarlı bölgelere mekaniksel destek sağlayabilecek doku iskelesi sistemleridir [2]. Dokuların gereksinimlerini karşılayabilecek çok çeşitli özelliklere sahip hidrojeller, en yaygın doku iskelesi tiplerindendir [3]. Bu çalışmada, sinir doku mühendisliğinde omurilik yaralanmalarının tedavisinde kullanılabilecek üstün reolojik ve fizikokimyasal özelliklere sahip, modifiye aljinat ve hiyalüronik asit temelli hidrojel sistemleri geliştirilmiştir. Hidrojellerin karakterizasyonları, mekanik dayanımları, biyoyapışkanlıkları, elektriksel iletkenlikleri, hemouyumlulukları ve biyouyumlulukları değerlendirilmiştir. Üretilen hidrojellerin enjekte edilebilirlik özelliği, tedavi sırasında minimal invazyon ile uygulama şansı sağlarken; kendi kendini onarabilme özelliği, enjeksiyondan sonra mekanik mukavemetlerini geri kazanmalarını sağlamıştır. Bu özellik hidrojelin, omurilik hasarı bölgesindeki kaviteyi doldurarak doku ile bütünleşmesini mümkün kılar. Elektriksel iletkenlik, uyarılabilir hücrelerde tedaviye yanıt şansını artırmaktadır. Hastaların endojen nöral kök hücrelerinin (NKH) nöronal farklılaşması, iletken yüzeylerde daha fazla olmaktadır. Bu çalışmada geliştirilen ve tüm bu özelliklerin bir arada bulunduğu doku iskeleleri, nöral doku mühendisliği için umut vaat etmektedir.

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Proje No: 221M724

Problem Durumu

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), omurilik yaralanması küresel insidansının yılda 250.000 ila 500.000 arasında olduğunu bildirmektedir [4]. İnsidans oranı nispeten düşük olmasına rağmen, omurilik yaralanmalarının ekonomik etkisinin dünya çapında yüksek olduğu bilinmektedir [5]. Travmatik omurilik yaralanmaları, zayıflık veya felç gibi motor eksikliklere, duyusal bozukluklara ve otonomik

işlev bozukluğuna neden olan ve omuriliğe doğrudan mekanik bir saldırıdan kaynaklanır [6]. Omurilik yaralanmalarında kavitasyon, nöral ve gliyal hücre kaybı, inflamasyon, skar oluşumu, demiyelinizasyon, ödem, hemoraji ve iskemi gibi pek çok olumsuz durumu bünyesinde barındıran karmaşık ve vahim bir tablo söz konusudur [7]. Bu progresif yaralanma kaskadının vehameti, geleneksel cerrahi tedavilerin hastaların yaşam standartlarını iyileştirmek için yeterli olamayacağını ortaya koymaktadır [8]. Kavitasyonun varlığı hücresel elementlerin infiltrasyonunu, aksonların yenilenmesini, elektriksel sinyal iletimini ve omurilik dokusunun uyarılmasını bloke eder. Güncel tedavilerin tamamı hastalığın getirdiği yan etkileri baskılamaya yönelik semptomatik tedavilerdir. Pek çok olumsuz durumu beraberinde getiren bu tablo, doku mühendisliği çalışmaları ile bir ölçüde tersine çevrilebilir [4].

Yöntem

Çalışmada sodyum aljinat oksidize ve metakrile edilmiş ve elde edilen ürüne (OMA) polipirol konjuge edilerek (OMA-PPy) iletkenlik özelliği kazandırılmıştır. OMA polimerinin aldehit gruplarıyla dinamik kovalent bağ aracılığıyla kendi kendine onarım sağlanabilmesi için hiyalüronik asit, adipik asit dihidrazitle reaksiyona sokulmuş ve polimere amin grupları takılarak HA-ADH elde edilmiştir. UV ışıkla kürlenerek çapraz bağlanan, iletken ve iletken olmayan jel grupları çeşitli testlere tabi tutulmuştur. Fourier transform infrared spektrofotometre (FTIR) ve ^{1}H NMR ile yapısal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Hidrojellere şişme, degradasyon, mekaniksel dayanım ve kapsamlı reolojik testler yapılmıştır. Patlama basıncı testi ve omurilik dura mater tabakasında *ex vivo* biyoadezyon testi gerçekleştirilmiştir. Hidrojellerin kan uyumu hemoliz testi ile, kan durdurucu etkisi ise kan pıhtılaşma testi ile değerlendirilmiştir. Hidrojellerin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. Hücre kültürü çalışmaları NKH'ler ile yapılmıştır. Hücre kültürü deneylerinde OMA-PPy grubuna NKH'lerin adezyonunu desteklemek amacıyla IKVAV peptit takılmıştır. NKH'lerin hidrojeller üzerindeki canlılığı Live/Dead testi, çoğalmaları PrestoBlue testi ile incelenmiştir. Hidrojeller üzerinde NKH'lerin morfolojileri ve farklılaşması takip edilmiştir. Hücre morfolojilerinin gösterilmesi için DAPI/Aktin immün boyamaları yapılmıştır. Hücrelerin farklılaşma analizleri için nörona özgü sınıf III beta-tubulin (Tuj1) ve glial fibril asidik protein (GFAP) antikorları ile immün boyama yapılarak hücreler konfokal mikroskop yardımıyla izlenmiş, farklılaşma genlerinin ekspresyonu, kantitatif ters transkriptaz polimeraz zincir reaksiyonu (qRT-PCR) ile belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmada geliştirilen modifiye aljinat ve hiyalüronik asit temelli hidrojel doku iskelelerinin (OMA/HA-ADH ve OMA-PPy/HA-ADH) nöral doku mühendisliği için umut vaat ettikleri görülmüştür. Modifiye polimerlerin (OMA, OMA-PPy, HA-ADH) başarılı bir şekilde sentezlendikleri FTIR ve ^{1}H NMR analizleri ile doğrulanmıştır. Modifiye polimer oranları, konsantrasyonları ve UV ışıma süresi farklandırılarak hidrojellerin başlıca kendi kendine onarım, degradasyon ve enjekte edilebilirlik özellikleri dikkate alınarak optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. En iyi sonuç veren formulasyonlar belirlenerek (OMA/HA-ADH ve OMA-PPy/HA-ADH) hidrojellerin çeşitli analizleri ve *in vitro* hücre kültürü çalışmaları yapılmıştır.

Optimum formulasyona sahip hidrojel temelli doku iskelelerinin kendi kendilerini onarabilme davranışı, reolojik analizler ile kantitatif olarak ispatlanmış ve makroskobik olarak görüntülenmiştir. Hidrojellerin enjekte edilebilirliği kayma incelmesi testi ile gösterilmiştir. PPy içeren hidrojeller (OMA-PPy/HA-ADH) PPy içermeyen gruba göre (OMA/HA-ADH) daha üstün iletkenlik davranışı sergilemiştir. Gerçekleştirilen hemoliz testi ile OMA/HA-ADH OMA-PPy/HA-ADH hidrojel doku iskelelerinin kırmızı kan hücreleri ile biyouyumlu olduğu görülmüştür. Kan pıhtılaşma testi sonuçlarına göre ise doku iskelelerinin aynı zamanda kan durdurucu (hemostatik) bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bu özellik, omurilik yaralanmalarında kavite içerisindeki hemoraj durumu nedeniyle çok önemli bir özellik olarak değerlendirilmiştir. *In vitro* hücre kültürü deneyleri, OMA/HA-ADH OMA-PPy/HA-ADH hidrojel doku iskelelerinin NKH'ler için son derece biyouyumlu olduğunu göstermiştir. Hidrojeller üzerinde nörosferler oluşturarak tutunan NKH'lerin tüm jel gruplarında morfoloji alabildikleri görülmüştür. PPy konjuge ve IKVAV peptit taşıyan gruplarda (OMA-PPy/HA-ADH/IKVAV) canlılık ve hücre çoğalması anlamlı şekilde artmıştır. İmmün boyamalar ve qRT-PCR çalışmaları sonucunda, hücrelerin nöral ve gliyal genleri eksprese ettikleri ispatlanmıştır. Geliştirilen çok fonksiyonlu hidrojellerin, omurilik yaralanmaları da dahil olmak üzere birçok nöral doku hasarı için potansiyel bir materyal olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: doku iskelesi, enjekte edilebilir hidrojeller, iletken polimerler, kendi kendine onarım, nöral doku mühendisliği, rejeneratif tıp

Kaynakça

1. Dzobo, K., Thomford, N. E., Senthebane, D. A., Shipanga, H., Rowe, A., Dandara, C., ... & Motaung, K. S. C. M. (2018). Advances in regenerative medicine and tissue engineering: innovation and transformation of medicine. *Stem cells international*, *2018*.
2. Carletti, E., Motta, A., & Migliaresi, C. (2011). Scaffolds for tissue engineering and 3D cell culture. *3D Cell Culture: Methods and Protocols*, 17-39.
3. Zhu, J., & Marchant, R. E. (2011). Design properties of hydrogel tissue-engineering scaffolds. *Expert review of medical devices*, *8*(5), 607-626.
4. Jeong, H. J., Yun, Y., Lee, S. J., Ha, Y., & Gwak, S. J. (2021). Biomaterials and strategies for repairing spinal cord lesions. *Neurochemistry International*, *144*, 104973.
5. McDaid, D., Park, A. L., Gall, A., Purcell, M., & Bacon, M. (2019). Understanding and modelling the economic impact of spinal cord injuries in the United Kingdom. *Spinal Cord*, *57*(9), 778-788.
6. Dell'Anno, M. T., Wang, X., Onorati, M., Li, M., Talpo, F., Sekine, Y., ... & Strittmatter, S. M. (2018). Human neuroepithelial stem cell regional specificity enables spinal cord repair through a relay circuit. *Nature communications*, *9*(1), 3419.
7. Mothe, A. J., & Tator, C. H. (2012). Advances in stem cell therapy for spinal cord injury. *The Journal of clinical investigation*, *122*(11), 3824-3834.
8. Lin, P. H., Dong, Q., & Chew, S. Y. (2021). Injectable hydrogels in stroke and spinal cord injury treatment: a review on hydrogel materials, cell–matrix interactions and glial involvement. *Materials Advances*, *2*(8), 2561-2583.

POLİLAKTİK ASİT (PLA)/ ÜZÜM ÇEKİRDEĞİ YAĞI KULLANILARAK KOMPOZİT FİLM ELDESİ VE ANTİMİKROBİYOL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özlem Ateş Duru

Kimya Mühendisliği Bolu Abant Izzet Baysal Üniversitesi
ozlem.atesduru@ibu.edu.tr

Özet

Ambalaj üretiminde biyobozunur olmayan petrokimyasal kökenli polimerlerin kullanımı geri dönüştürülemeyen atıkları ortaya çıkararak büyük çevre problemlerine neden olmaktadır. Günümüzde çevre dostu, insan sağlığı açısından toksik etki göstermeyen ve yenilenebilir kaynaklardan üretimi ile sürdürülebilir olan biyobazlı polimerlerin ambalaj malzemesi olarak kullanımı önem kazanmıştır. Çevresel açıdan sürdürülebilir ürünler olan mısır veya şeker pancarı kökünde bulunan mikroorganizmalar tarafından üretilen laktik asitten sentezlenen polilaktik asit (PLA), biyo-uygunluk, biyobozunurluk, şeffaflık, orta derece suya dayanıklılık, güçlü mekanik özellikleri ve ekonomik fiyatı ile ambalaj üretiminde kullanılması açısından potansiyele sahiptir. Esansiyel yağ, greyfurt çekirdeği ekstraktı, limonen gibi biyoaktif maddeler PLA filmlerinin fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Ayrıca dünya çapında ciddi bir problem olarak karşımıza çıkan gıda kaynaklı hastalıklar nedeniyle gıda kalitesini ve güvenliğini sağlamak için gıda paketleme uygulamalarında antimikrobiyal ve antioksidan bileşiklerin ambalaj malzemelerine eklenmesi çalışmaları da gerçekleştirilmektedir. Uçucu yağların kullanımı ile gıda endüstrisi ambalajlarında kullanılabilecek polimer bazlı filmlerin antimikrobiyal etkinlikleri geliştirilmektedir.

Bu çalışmada tüm uçucu yağlar arasında umut verici bir antimikrobiyal ajan olarak kabul edilen üzüm çekirdeği yağının (% 0,25, % 0,5, % 0,75 ve % 1 derişimlerde) doğa dostu bir biyopolimer olan PLA'ya katılmasıyla elde edilen filmlerin *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* suşlarına karşı antimikrobiyal bir ambalaj olarak kullanım potansiyeli araştırılmıştır

Problem Durumu

Petrol türevli plastik malzemelerin tüketimindeki aşırı artış, bu malzemelerin biyobozunur olmaması, geri dönüşüm ve plastik atıkların bertarafındaki sorunlar büyük miktarda plastik atık birikimine ve çevresel yüklere neden olmaktadır. Plastiklerin çevre ve canlılar üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak ve sorunları çözmek için farklı stratejiler geliştirilmekte ve yoğun araştırmalar gerçekleştirilmektedir (Rubilar ve arkadaşları, 2013). Ambalajlarda plastik kullanımı nedeniyle de bu atıkların yönetiminde yenilikçi çözümlerin bulunması önem taşımaktadır. Bu noktada plastikler yerine biyobozunur, toksik olmayan, çevre ve insan dostu doğal polimerlerin kullanımı bir çözüm olarak ortaya çıkmıştır.

Özellikle gıda sektöründe ambalaj önemli birçok görevi yerine getirmektedir. Gıda ambalajının en önemli işlevi, gıdanın bozulmasını önleyerek, gıdanın kalitesini ve güvenliğini koruyarak, gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatarak gıda ürünlerini fiziksel, kimyasal, biyolojik ve çevresel tehditlerden korumaktır. Gıda güvenliğini korumak ve paketlenmiş gıdaların raf ömrünü uzatmak için antimikrobiyal ambalaj geliştirmeye yönelik artan bir ilgi mevcuttur (Wang ve arkadaşları, 2019).

Bu bilgiler doğrultusunda bu çalışmada doğa dostu biyopolimer PLA ve antimikrobiyal özelliklere sahip üzüm çekirdeği yağı ile kompozit filmlerin eldesi amaçlanmıştır.

Yöntem

PLA ve PLA/üzüm çekirdeği yağı kompozit filmleri Roy ve Rhim (2020) tarafından açıklanan solvent döküm metodu ile elde edilmiştir. %5 PLA, %0,25, %0,5, %0,75 ve % 1 üzüm çekirdeği yağı içeren 50 mL kloroform çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler 48 saat boyunca oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile karışmaya bırakılmıştır. 48 saat sonunda solüsyon, cam bir yüzey üzerine yaklaşık 0,2mm kalınlığa sahip olacak şekilde dikkatlice dökülmüştür. 72 saat boyunca kurumaya bırakılmış ve yüzeyden dikkatlice soyulan film 25°C sıcaklıkta en az 72 saat boyunca bekletilmiştir.

Agar difüzyon yöntemi (Finn, 1959) ile antibakteriyel etki gözlemlenmiştir. İ*E. coli* ve *S. Aureus* suşları 37 °C de TSB (Tryptic Soy Broth) besiyeri içerisinde 120 rpm çalkalama hızında ön kültüre alınmıştır. Büyütülen bakteri kültürü, mililitresinde 108 kob (koloni oluşturan birim) olacak şekilde seyreltilip bu seyreltik bakteri kültüründen 200 µl alınarak içerisinde 50 ml TSB olan 200 ml hacimli erlenlere inoküle edilmiştir. 24 saat büyütülen bakteriler nutrient agar besiyeri içeren petrilerin yüzeyine yayılmıştır. Filmler 1 cm2 büyüklükte olacak şekilde kesilerek besiyeri yüzeyine yerleştirilmiştir. Kontrol olarak üzüm çekirdeği yağı içermeyen PLA film kullanılmıştır. Bakteri kültürü içeren petriler 37°C'de 24 saat inkübasyona bırakılmış ve sonrasında film örneklerinin etrafındaki inhibisyon zonlarının genişliği ölçülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Antimikrobiyal özelliğe sahip gıda ambalaj filmleri patojenik mikroorganizmaların gelişimi engelleyerek gıda güvenliğini sağlamakta ve ambalajlı gıdaların raf ömrünü uzatmaya yardımcı olmaktadır. Antimikrobiyal filmler genellikle antimikrobiyal etki gösteren çeşitli organik veya inorganik bileşiklerin baz polimerik malzemelerle harmanlanması veya karıştırılmasıyla hazırlanır. Son zamanlarda, uçucu yağlar, baharat özleri ve meyve çekirdeği özleri gibi doğal antimikrobiyal malzemelerin kullanımı, antimikrobiyal aktiviteleri ve güvenlikleri nedeniyle artmıştır (Wang ve Rihm, 2016).

Literatüde üzüm ekstraktının kullanımı ile farklı film yapılarının eldesi üzerine çalışıldığı görülmektedir. Kurkumin, kekik yağı, nar çekirdeği yağı fonksiyonel maddeler ile PLA kompozit filmlerin hazırlandığı çalışmalar da yer almaktadır. Kitosan/üzüm çekirdeği kompozit film üretiminin gerçekleştirildiği bir çalışmada kitosanın tek başına *E. coli* ve S. *Aureus* bakterilerine karşı yüksek

antimikrobiyal aktivite gösterdiği görülmüştür. Fakat üzüm çekirdeği yağı eklenmesi herhangi bir etki yaratmamıştır (Mauro ve arkadaşları, 2022).

Üzüm çekirdeği yağı/PLA kompozit film ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Bu iki malzemenin uyumu ve PLA nın antimikrobiyal etkinliği ile karşılaştırılması yeni gıda ambalajlarının geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmada %0,25, % 0,5, % 0,75 ve % 1 üzüm çekirdeği yağı içeren PLA kompozit film yapıları homojen, esnek, kırılgan olmayan ve şeffaf filmler olarak gözlenmiştir. Üzüm çekirdeği yağının yapışkan özelliğine rağmen filmlerde yüksek yapışkanlık gözlenmemiştir. Film yapıların antimikrobiyal etkinlikleri agar difüzyon yöntemi ile belirlenmiş olup elde edilen zon çaplarının PLA film ile karşılaştırılması film yapılarına eklenen uçucu yağın *E. coli* ve S. *Aureus* suşları antimikrobiyal etkinliği artırdığını ortaya koymaktadır.

Ayrıca kullanılan üzüm çekirdeği yağının da antimikrobiyal etkinliğe sahip olup olmadığı ayrı olarak incelenmiştir. Üzüm çekirdeği yağı emdirilen disklerin agar difüzyon yöntemi uygulanması sonucunda antimikrobiyal etkinlik gösterdiği belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar filmlerin gıda ambalajı olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Daha sonra gerçekleştirilebilecek film karakterizasyonu ve üzüm çekirdeği yağının salınımın incelenmesi çalışmaları ile gıda ambalajı olarak geliştirilmesine yardımcı olacaktır.

Anahtar Kelimeler: PLA, üzüm çekirdeği yağı, kompozit film, antimikrobiyal etki

Kaynakça

Finn, R. K. (1959). Theory of agar diffusion methods for bioassay. *Analytical Chemistry*, *31*(6), 975-977.

Mauro, M., Pinto, P., Settanni, L., Puccio, V., Vazzana, M., Hornsby, B. L., ... & Arizza, V. (2022). Chitosan Film Functionalized with Grape Seed Oil—Preliminary Evaluation of Antimicrobial Activity. Sustainability, 14(9), 5410.

Roy,S. and Rhim, (2020). J-W. Preperation of bioactive functional poly(lactic acid)/curcumin composite film for food packaging application, International Journal of Biological Macromolecules. 162 1780-1789.

Rubilar, J. F., Cruz, R. M., Silva, H. D., Vicente, A. A., Khmelinskii, I., & Vieira, M. C. (2013). Physico-mechanical properties of chitosan films with carvacrol and grape seed extract. Journal of Food Engineering, 115(4), 466-474.

Wang, L. F., & Rhim, J. W. (2016). Grapefruit seed extract incorporated antimicrobial LDPE and PLA films: Effect of type of polymer matrix. LWT, 74, 338-345.

Wang, K., Lim, P. N., Tong, S. Y., & San Thian, E. (2019). Development of grapefruit seed extract-loaded poly (ε-caprolactone)/chitosan films for antimicrobial food packaging. Food Packaging and Shelf Life, 22, 100396.

ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKTE İPEK FİBROİN TEMELLİ DOKU YAPIŞTIRICILARI VE OKÜLER UYGULAMALARI

Şevval Melis Özyürek[1,*], Emine Alarçin[2], Erkan Rayaman[2] & Ayça Bal Öztürk[3]

[1] Kök Hücre ve Doku Mühendisliği Istinye Üniversitesi
[2] Uluslararası Eczacılık Marmara Üniversitesi
[3] Eczacılık Fakültesi Istinye Üniversitesi
melisozyurek9898@gmail.com

Özet

Keratitis hastalığına bağlı olarak oluşan infiltrasyonlar ve korneada meydana gelen defektlerin onarımı ve hastalığın tedavisi için antibakteriyel özelliklere sahip, biyouyumlu, hücre adezyonunu, çoğalmasını ve göçünü destekleyen, uygulama bölgesinin gerektirdiği yapısal, mekaniksel ve biyolojik özelliklere sahip şeffaf ipek fibroin temelli oküler doku yapıştırıcısı geliştirilmiştir. Ağırlıkça %15 konsantrasyonda hazırlanan ipek fibroin çözeltileri fotobaşlatıcı-çifti varlığında (Riboflavin/sodyum persulfat) farklı ışıma sürelerine (40, 60 ve 120 sn) maruz bırakılmıştır. Etken madde olarak, Ampisillin yüklenerek antibakteriyel özellik kazandırılmıştır. Hazırlanılan oküler doku yapıştırıcılarının FTIR analizleri ile yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Oküler doku yapıştırıcıları PBS ve yapay gözyaşı ortamlarında şişme ve degredasyon testlerine tabii tutulmuştur. Oküler doku yapıştırıcılarının mekaniksel dayanım testleri, *in vitro ve ex vivo* patlama basıncı testleri ve biyoadezyon testleri gerçekleştirilmiştir. Kornea fibroblast hücreleri üzerinde hazırlanan oküler doku yapıştırıcılarının biyouyumlulukları MTT testi ile gerçekleştirilmiştir. Işık geçirgenliği ve glikoz difüzyonu testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan testler sonucunda, geliştirilen doku yapıştırıcılarının keratitis hastalığına bağlı perforasyonların onarımında kullanım için potansiyeli yüksek bir materyal olduğu gözlemlenmiştir.

Problem Durumu

Sütürsüz (dikişsiz) bir yara kapatma yöntemi, cerrahi prosedürleri basitleştirmek ve hasta bakım kalitesini artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Geleneksel olarak, dokuların birleştirilmesinde yaklaşık %60 oranında dikiş ve zımba gibi mekanik bağlantı elemanları kullanılmaktadır. Ancak, bu teknikler her zaman hassas dokuları ve erişilemeyen organları dikmek için uygun olmayabilir ve hava veya vücut sıvılarının sızmasını önleme konusunda bazı zorluklar yaşanabilir. Ayrıca, lokalize stres nedeniyle doku hasarı meydana gelebilir ve sütürün çıkarılması gerekebilir. Bu nedenlerle, doku yapıştırıcılara olan ilgi artmaktadır, çünkü bu yöntemler tüm bu zorlukların üstesinden gelmeyi ve yara iyileşmesini desteklemeyi amaçlamaktadır [1-2].

Günümüz oftalmolojisinde oküler dokuları onarmak için protein bazlı materyallerin kullanımı sıklıkla tercih edilmektedir [3]. Oküler yapıştırıcılar dikişlere umut vadeden alternatiflerdir. Yapıştırıcılar oftalmolojide yaklaşık beş yıldır kullanılmaktadır. Bu malzemeler tipik olarak oküler yara bölgesinde sıvı olarak uygulanan ve dokuları bağlamak ve tutmak için kimyasal veya fiziksel olarak çapraz

bağlanan polimerlerdir. Oküler yapıştırıcılar sadece hastanın ve cerrahın dikişlerin dezavantajlarını yaşamasını engellemekle kalmaz, aynı zamanda kolayca elde edilemeyen önemli işlevler de sunar. Bu önemli işlevlerden bazıları, hasta için büyük yarar sağlayabilmektedir. Örneğin; yapıştırıcının biyomekanik özellikleri doğal doku ile uyumlu hale getirilerek yara iyileşmesini, doku hareketini sınırlamadan veya işlevini etkilemeden gerçekleştirebilir. Ayrıca, yapışkan malzeme, enfeksiyonu ve enflamasyonu önleyen veya doku yenilenmesini destekleyen farmakolojik ve biyolojik bileşiklerle işlevselleştirilebilir [1-2].

Korneada bakteri, mantar veya virüs tarafından oluşan akut bir enfeksiyon olan keratitis, enfeksiyon ajanı hızlı bir şekilde ortadan kaldırılmadığında ciddi göz morbiditesine, kornea skarlaşmasına ve görme kaybına yol açabilmektedir [4]. Keratitise neden olan başlıca bakteri türleri; *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Streptococcus pneumonia* ve *Serratia* türleridir [5]. Keratitis tedavisinde vankomisin, gentamisin, ampisillin gibi antibiyotikler kullanılabilmektedir.

Günümüz tıp dünyasında siyanoakrilat türevli doku yapıştırıcıları tedavi amaçlı kullanılabilmektedir. Fakat bu yapıştırıcılar sitotoksik etkiye sahip olmasından ötürü oküler dokudaki hücreler için toksik etki yaratabilmekte ve hastalığın tedavisini geciktirebilmektedir [6]. İpek fibroin temelli doku yapıştırıcısı sitotoksik etki göstermemesi ve hücre proliferasyonunu nedeniyle hastalığın tedavisinde kullanılabilecek önemli bir alternatif sunmaktadır [7].

Yöntem

Bu çalışmada, ipek fibroin ipek kozalarından ekstrakte edilmiştir. İpek fibroin temelli oküler doku yapıştırıcısı hazırlanmasında riboflavin / sodyum persulfat (Rb/SPS) başlatıcı-çifti kullanılmıştır. Çalışma kapsamında bir dişçi lambası kullanılarak üç farklı ışıma süresi (40, 60 ve 120sn) uygulanmıştır. Doku yapıştırıcılarına antibakteriyel özellik kazandırmak için ampisilin yüklenmiştir. Korneayı taklit edebilecek yetenekte, mekaniksel olarak uygun (sertlik ve esneklik) ve biyolojik özelliklere sahip (biyouyumlu) biyobozunur yapışkan hidrojel temelli doku yapıştırıcıları hazırlanmıştır. Doku yapıştırıcıları, FTIR analizi ile yapısal olarak, SEM analiziyle morfolojik olarak karakterize edilmiştir. Şişme ve degredasyon davranışları PBS ve yapay gözyaşı ortamlarında araştırılmıştır. Uygulama sonrasında, korneanın ışık geçirgenliğini engellemediğinin tayini için ışık geçirgenlik testi uygulanmıştır. Göz tansiyonunun değişiminde yapıştırıcısının tutunma kabiliyetinin gözlemlenmesi için *in vitro* ve *ex vivo* şartlarda patlama basıncı testleri gerçekleştirilmiştir. Oküler doku üzerinde stabilite testleri için *ex vivo* alıkoyma testleri gerçekleştirilmiştir. Kornea üzerinde gerçekleşen glikoz akışı üzerindeki etkilerini gözlemlemek için glikoz difüzyonu testleri yapılmıştır. Kullanılan etken maddenin keratitis hastalığına neden olan *S. Aureus* ve *P. Aeruginosa* bakteri türleri üzerindeki antibakteriyel etkisi araştırılmıştır. *In vitro* sitotoksisite çalışmaları kornea fibroblast hücreleri üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

İnsan gözü oldukça kompleks bir yapıya sahiptir. İdeal bir oküler yapıştırıcı, belirli uygulamalar ve tıbbi müdahalelere bağlı olarak anatomik parçalara özgü bazı özelliklere sahip olmalıdır. Genel olarak,

biyouyumlu, toksik olmayan, ışık geçişine izin vermek, hastalar için rahat ve hızlı bir şekilde uygulanabilen, oküler dokuya yapışabilen, yaralanan bölgeyi hızlı bir şekilde kapatabilen, dokunun mekanik özelliklerini taklit eden, besinler ve gazlar için geçirgen olan bir malzeme olmalıdır. Ayrıca, yapışkan malzeme, enfeksiyonu önlemek ve enflamasyonu azaltmak veya doku yenilenmesini desteklemek için farmakolojik veya biyolojik bileşiklerle işlevsellik kazandırmalıdır. Bu çalışmada geliştirilen doku yapıştırıcılarının gerçekleştirilen testler sonucunda tüm bu özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Mekaniksel özelliklerin oldukça yüksek olduğu, elastikiyetinin ve su tutma kapasitesinin korneal doku ile uyumlu olduğu görülmüştür. Işıma süresinin artmasıyla in vitro ve ex vivo patlama basıncı değerlerinde artış gözlenmiştir. Ek olarak, oküler doku yapıştırıcısının, hücre adezyonunu teşvik ettiği, dokuda gerçekleşen glikoz difüzyonuna engel teşkil etmeyerek canlılığı koruduğu ve oküler doku rejenerasyonunu desteklediği gözlemlenmiştir. Etken madde olarak kullanılan ampisillinin *S. Aureus* bakteri türü üzerindeki proliferasyonu engelleyerek etkinlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Ampisilin içeren 3 farklı ışıma süresi (40, 60 ve 120 saniye) uygulanan ipek fibroin doku yapıştırıcıları *S. Aureus* bakteri grubunda sırasıyla 13,11 mm, 13,60 mm, 13,44 mm zon çapları oluşturmuştur. Işıma süresinin 40 sn'den 120 sn'ye çıkmasıyla ampisilin daha yavaş serbestleştiği belirlenmiş ve farklı ışıma süreleri ile ilintili olarak kontrollü salım profilleri elde edilmiştir.

Sunulan bu çalışma kapsamında tasarlanan ampisilin yüklü ipek fibroin temelli oküler doku yapıştırıcılarının keratitis hastalığının tedavisinde başarılı bir şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçların *in vivo* çalışmalarla desteklenmesi sonrası klinikte yer bulabileceği öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: İpek fibroin, Oküler doku yapıştırıcısı, Keratitis, Ampisillin

Kaynakça

[1] Tutar, R., Bal-Öztürk, A. (2020). Oküler doku yapıştırıcıları. European Journal of Engineering and Applied Sciences, 3(1), 19-36.

[2] Tutar, R., Yüce-Erarslan, E., İzbudak, B., Bal-Öztürk, A. (2022). Photocurable silk fibroin-based tissue sealants with enhanced adhesive properties for the treatment of corneal perforations. Journal of Materials Chemistry B, 10(15), 2912-2925.

[3] Applegate, M. B., Partlow, B. P., Coburn, J., Marelli, B., Pirie, C., Pineda, R., & Omenetto, F. G. (2016). Photocrosslinking of silk fibroin using riboflavin for ocular prostheses. *Advanced materials*, *28*(12),2417-2420.

[4] Singh, R. B., Zhu, S., Yung, A., Dohlman, T. H., Dana, R., Yin, J. (2020). Efficacy of cyanoacrylate tissue adhesive in the management of corneal thinning and perforation due to microbial keratitis. The ocular surface, 18(4), 795-800.

[5] Bartimote, C., Foster, J., Watson, S. (2019). The spectrum of microbial keratitis: an updated review. The Open Ophthalmology Journal, 13(1).

[6] Lakhundi, S., Siddiqui, R., Khan, N. A. (2017). Pathogenesis of microbial keratitis. Microbial pathogenesis, 104, 97-109.

[7] Murphy, A. R., & Kaplan, D. L. (2009). Biomedical applications of chemically-modified silk fibroin. *Journal of materials chemistry*,*19*(36), 6443-6450.

SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDELERİN AĞAÇ TALAŞLARI KULLANILARAK ADSORPSİYON İLE GİDERİMİNDE İZOTERM, KİNETİK VE TERMODİNAMİK ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Ali Rıza Kul [1], Adnan Aldemir [2] & Hülya Koyuncu [3,*]

[1] Kimya Bölümü Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
[2] Makine Mühendisliği Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
[3] Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi
hulya.koyuncu@btu.edu.tr

Özet

Endüstriyel olarak üretilen ürünleri renklendirmek için boyalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Metilen Mavisi (MM), kâğıt, yün, ipek, pamuk sanayinde renklendirici olarak yaygın kullanılan bir katyonik boyadır. Bu çalışmada sulu çözeltilerden MM boyar maddesinin incir ağacı talaşları kullanılarak adsorpsiyon ile giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya derişimi (15, 30, 45, 60, 75, 90 mg/L), sıcaklık (298, 308, 318 K) ve temas süresi (240 dk) parametrelerinin adsorpsiyon sürecine etkisi deneysel olarak araştırılmış ve elde edilen veriler ile izoterm, kinetik ve termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. 90 mg/L'lik başlangıç boya derişiminin adsorpsiyonunda, 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıklarında giderim değerleri 69.73 (%), 73.28 (%) ve 77.69'den (%) olarak belirlenmiştir. İzoterm çalışmalarında Freundlich modelinin ve kinetik çalışmalarında da yalancı ikinci dereceden kinetik modelin en yüksek korelasyon katsayısına (R2=0.99) sahip oldukları için deneysel veriler ile daha uyumlu olduğu görülmüştür. Termodinamik çalışmalarında da tüm sıcaklıklar için negatif olan Gibbs serbest enerjisi (ΔG) adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.Pozitif olan entalpi değerleri (ΔH), adsorpsiyonun endotermik bir giderim prosesi olduğunu ve pozitif olan entropi değerleri (ΔS) adsorbent-adsorbat arasındaki yapısal değişimi ve adsorbentin boyar maddeye karşı affinitesinin olduğunu göstermiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre doğal olarak temin edilen ağaç talaşlarının sulu çözeltilerden boyar maddelerin adsorpsiyon ile gideriminde kullanılabilecek etkili bir adsorbent olduğu görülmüştür.

Problem Durumu

Günümüzde su kirliliği en ciddi küresel sorunlardan biri haline gelmiştir. Her yıl büyük miktarda atıksu üretilmekte ve insanoğlunun ihtiyacı olan temiz su kaynakları giderek azalmaktadır. Endüstriyel olarak üretilen farklı özelliklerdeki ürünlerin renklerini değiştirmek için sentetik boyalar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Üretim sonrasında oluşan endüstriyel atıksuların dış ortamlara boşaltılması ile su kaynaklarının kirletilmesi ekosistem için önemli bir sorun oluşturur. Son yüzyıldan bu yana baskı ve boyama sanayileşme sürecinin sürekli gelişmesiyle birlikte büyük miktarlarda boyarmaddeler çevreye salınmaktadır. Boyalar temel günlük kimyasal bileşiklerdir ve tekstil, deri, kâğıt, kauçuk, baskı, plastik vb. gibi ürünlerini renklendirmek için birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel olarak

10.000'den fazla farklı boya ve pigmentin kullanıldığı ve dünya çapında her yıl yaklaşık 0,7 milyon ton boyanın sentezlendiği tahmin edilmektedir. 1 kg tekstil üretmek için yaklaşık 200 litre suya ihtiyaç duyulur ve ortalama büyüklükteki bir tekstil fabrikası için günde yaklaşık 1,6 milyon litre su tüketilir. Atıksulardaki büyük miktardaki boya kirleticiler, çevre için büyük bir risk oluşturmaktadır. Boyalar hem suda yaşayan canlılar hem de insanlar üzerinde olumsuz etki yaratabilir çünkü boyalar güneş ışığı iletimini azaltabilir ve oksijen seviyesinin azalmasına neden olabilir. Atıksulardaki boya molekülleri, insanlarda böbrek, karaciğer, beyin, üreme sistemi ve merkezi sinir sisteminde mutajenite, kanserojenlik ve işlev bozukluklarına yol açmaktadır. Bu nedenle atıksulardan boyar maddelerin uygun bir yöntemle giderimi gereklidir.

Yöntem

Boyar maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması için fotokatalitik bozunma, sonokimyasal bozunma, ultrafiltrasyon, katyon değişim membranları, elektrokimyasal bozunma, adsorpsiyon prosesleri, entegre kimyasal-biyolojik bozunma, biyolojik arıtma, Fenton prosesleri, gibi birçok arıtma işlemi uygulanmaktadır. Atıksulardaki boyar maddelerin geleneksel yöntemlerle etkin bir şekilde giderilemediğinden, özellikle sentetik boyaların ucuz ve verimli katı destekler üzerine adsorpsiyonu, atıksulardan uzaklaştırılması için etkili ve ekonomik bir yöntem olarak uygulanmaktadır. Bu çalışmada gerçekleştirilen boyar madde giderimi için 600 ml'lik erlenlerde 500 ml'lik 15, 30, 45, 60, 75 ve 90 mg/L'lik metilen mavisi çözeltileri hazırlandı. Kesikli adsorpsiyon deneyleri için hazırlanan çözeltiler sırasıyla 298 K, 308 K ve 318K'de her bir çözeltiye ayrı ayrı 2'er gram ağaç talaşı ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Deney sırasında farklı zaman aralıklarında 5 ml numuneler alındı ve UV-VIS spektrofotometre cihazında 617 nm dalga boyunda çözelti absorbansları ölçüldü. Hesaplanan değerler ile çözeltide kalan Metilen Mavisi konsantrasyonları kaydedildi. Çeşitli zamanlarda giderim deneyleri yapılırken, pH değerleri kademeli olarak az miktarlardaki seyreltilmiş HCI veya NaOH çözeltileri (0.1 mol/L) eklenerek ayarlandı. Tüm deneyler, tüm veriler hesaplanarak ve sonucu temsil etmek için ortalama değerler alınarak iki tekrarlı olarak gerçekleştirildi. Adsorbentin birim kütlesi başına adsorbe edilen MM miktarı, ilgili eşitlik kullanılarak belirlendi. Elde edilen veriler ile izoterm, kinetik ve termodinamik hesaplamalar yapıldı.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Endüstriyel olarak üretilen farklı özelliklerdeki ürünlerin renklerini değiştirmek için sentetik boyalar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Üretim sonrasında oluşan endüstriyel atıksuların dış ortamlara boşaltılması ile su kaynaklarının kirletilmesi ekosistem için önemli bir sorun oluşturur. Metilen Mavisi (MM), kâğıt, yün, ipek, pamuk sanayinde renklendirici olarak yaygın kullanılan bir katyonik boyadır. Bu çalışmada sulu çözeltilerden MM boyar maddesinin incir ağacı talaşları kullanılarak adsorpsiyon ile giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya derişimi (15, 30, 45, 60, 75, 90 mg/L), sıcaklık (298 K, 308 K, 318 K) ve temas süresi (240 dk) parametrelerinin adsorpsiyon sürecine etkisi kesikli deneylerle araştırılmış ve elde edilen veriler ile izoterm, kinetik ve termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. 90 mg/L'lik başlangıç boya derişiminin adsorpsiyonunda, 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıklarında giderim değerleri 69.73 (%), 73.28 (%) ve 77.69'den (%) olarak belirlenmiştir. İzoterm çalışmalarında Freundlich modelinin en yüksek korelasyon katsayısına

(R2=0.99) sahip olduğu için Langmuir ve Temkin modellerine göre daha uygun olduğu belirlenmiştir. Kinetik çalışmalarında da sözde ikinci dereceden kinetik modelin en yüksek korelasyon katsayısına (R2=0.99) sahip olduğu için yalancı birinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modellerine göre daha uyumlu olduğu görülmüştür. Termodinamik çalışmalarında da tüm sıcaklıklar için negatif olan Gibbs serbest enerjisi (ΔG) adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca pozitif olan entalpi değerleri (ΔH), adsorpsiyonun endotermik yani ısı alan bir giderim prosesi olduğunu ve pozitif olan entropi değerleri (ΔS) adsorbent-adsorbat arasındaki yapısal değişimi ve adsorbentin boyar maddeye karşı affinitesinin olduğunu göstermiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre doğal olarak temin edilen ağaç talaşlarının sulu çözeltilerden boyar maddelerin adsorpsiyon ile gideriminde kullanılabilecek etkili bir adsorbent olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Metilen Mavisi, İzoterm, Kinetik, Termodinamik,

Kaynakça

[1] A. Hamzezadeh, Y. Rashtbari, S. Afshin, M. Morovati, M. Vosoughi, Application of low-cost material for adsorption of dye from aqueous solution, Int. J. Environ. An. Ch. 102 (2020) 254–269.

[2] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environ. Int. 30 (2004) 953–971.

[3] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, Bioresour. Technol. 97 (2006) 1061–1085.

[4] V.K. Gupta, Suhas., Application of low-cost adsorbents for dye removal–A review, J. Env. Manag. 90 (2009) 2313–2342.

[5] N. Bharat, M. K. Shelke, A. H. K. Jopale, Exploration of biomass waste as low cost adsorbents for removal of methylene blue dye: A review, Journal of the Indian Chemical Society, 99, 7, 2022, 100530.

[6] K. O. Iwuozor, J. O. Ighalo, L. A. Ogunfowora, A. G. Adeniyi, C. A. Igwegbe, An empirical literature analysis of adsorbent performance for methylene blue uptake from aqueous media, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9, 4, 2021, 105658.

YÜKSEK BASINÇ (YÜKSEK SICAKLIK) KOŞULLARINDA RADİKALİK POLİMERİZASYON

Yurdanur Türker [1,*], Pınar Kasaplar Özkal [2], Ümit Biryiğit [2] & Murat Gaffaroğulları [2]

[1] Polimer Arge Kansai Altan Boya San.
[2] Polimer Arge Laboratuvarı Kansai Altan Boya Sanayii
yurdanur.turker@kansaialtan.com.tr

Özet

Akrilik polimerleri, hayatımızda uzunca bir süredir yer almaktadır. Tarihsel akış içinde baktığımızda ilk örnekler 30-40% katı madde değerindeki "termoplastik akrilik" polimerleridir. Uçucu organik bileşiklerin zararlarının ortaya çıkması ve azaltılması yönündeki yasal kısıtlamalar ve teknik çalışmalar sonucu "yüksek katılı akrilik reçine" çözeltileri, 70-80% katı maddelerdeki çözeltiler olarak sentezlenerek hayatımıza girmişlerdir. Bu çalışmada; akrilik monomerlerin, metakrilik monomerlerin ve stirenin serbest radikal polimerizasyon süreçlerinin kinetiği ile birlikte klasik temel mekanizmaların yanısıra yüksek reaksiyon sıcaklığında belirginleşen ikincil mekanizmalar açıklanmış ve bunların sebep olabileceği reçinedeki düşük performans tartışılmış ve önüne geçebilmek için yapılan çalışmalar ve sonuçları tartışılmıştır. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında (140 – 170 °C aralığı), monomerce fakir besleme koşullarında ve ideal olmayan karışımlı reaktör ünitelerinde özellikle istenmeyen ikincil kimyasal reaksiyonlar göz önünde bulundurulmak zorundadır çünkü reaksiyon oranını büyük ölçüde etkilemektedirler. Tanımlanan kırma/oluşturma dönüşümleri, stiren için kendi kendine başlama aşaması (self-initiation), makromonomer taşıyıcı yayılımı, molekül içi zincir transferi (backbiting), uzun zincirli dallanma, β-parçalanma reaksiyonları (β-scission) ve metakrilatlar için sürekli parçalanma (depropagation). Bunun yanısıra, reçinedeki işlevsellik eskiden olduğundan daha fazla etkin rol oynamaktadır ve nihai formülasyon özellikleriyle ilintilidir.

Problem Durumu

Radikal polimerizasyon karmaşık bir mekanizmadır.[1] Yüksek sıcaklık reaksiyonları, karakteristik olarak temel radikal tepkime mekanizmalarına ek olarak (başlama, büyüme, sonlanma, zincir transferi) [2-3] karakteristik ikincil reaksiyonları içerir. Bu reaksiyonların etkinliği artan reaksiyon sıcaklıkları ile belirginleşir. İkincil reaksiyonlar yeni parçalanma/birleşme reaksiyonlarını oluştururlar.

İkincil Reaksiyonlar

1. Molekül içi zincir transferi (Backbiting) [4]
2. Moleküller arası zincir transferi [5]
3. β-parçalanma reaksiyonları (β-scission) [4]
4. Makromonomerlerin oluşması
5. Metakrilatlar için parçalanma (Depropagation)[6]
6. Stiren için kendi kendine başlama (self-initiation) reaksiyonlarıdır. [7]

Molekül içi ve moleküller arası zincir transferi sonrası zincir ortası radikalleri oluşur. Oluşan zincir ortası radikalleri kısa zincirli dallanma ve uzun zincirli dallanma (molekül büyümesi) meydana getirebilirler.

Zincir ortası radikalleri, β-parçalanma reaksiyonları ile ortalama molekül ağırlığını, bu parçalanma sonucu oluşan makromonomerler ve zincir ucu radikaller sayesinde düşürürler. Bu üç tür (zincir ortası radikali, makromonomerler ve zincir ucu radikalleri) birbirleriyle denge durumundadır.

Yüksek sıcaklıklarda yukarıda belirtilen ikincil reaksiyonlardan metakrilatlar için parçalanma (depropagation) problemi için alınabilecek öncelikli çözümler arasında akrilat/metakrilat oranının yüksek tutulması, reaksiyon sıcaklığının mümkün olan düşük sıcaklıkta tutulması ve kullanılan başlatıcının ve solventin tipidir. Burada kritik nokta büyüyen polimer zincirinin ucundaki son iki monomerinin sırasıyla metakrilat-akrilat veya metakrilat-metakrilat olarak sonlanmasıdır.

Yöntem

Yüksek katılı sistemlerde viskoziteyi kabul edilebilir seviyelerde tutmak amacıyla polimerin molekül ağırlığı düşürülmüştür. Düşük molekül ağırlığa sahip polimerin yüzey kaplama filmlerinde göstereceği performansın azalmaması için, polimer zincirlerine ekstra fonksiyonalite eklenmiştir.

Yüksek katılı, yüksek fonksiyonaliteye sahip oligomerik akrilik polimerleri yüksek sıcaklıklarda (>120 °C) ve reaksiyonun içinde gerçekleştiği solventin kaynama sıcaklığı limitinden kurtulmak üzere basınç altında sentezlenirler. Böylece düşük solvent içeriğinde gerçekleşen reaksiyonda polimerizasyon ve reaksiyon hızı kontrol edilir.

Ancak yukarıda da vurgulandığı üzere yüksek reaksiyon sıcaklıklarında (140 – 170 °C aralığı), monomerce fakir besleme koşullarında ve ideal olmayan karışımlı reaktör ünitelerinde istenmeyen ikincil kimyasal reaksiyonlar göz önünde bulundurulmak zorundadır çünkü reaksiyon oranını büyük ölçüde etkilemektedirler. Yüksek katılı akrilik reçineler tasarlanırken ve sentezlenirken özellikle metakrilatlar için parçalanma (depropagation) ikincil reaksiyonu göz önünde bulundurulur çünkü reaksiyon sonunda monomer dönüşümünü önemli derecede etkiler. Bu da en pratik ve basit yolla reaksiyon sonrasında yapılan katı madde testiyle anlaşılabilir. Ölçülen katı maddenin teorikten düşük olması önemli bir gösterge olmakla beraber gaz kromotografisi analizi de serbest monomer tipi ve yüzdesini hesaplayarak monomer dönüşüm oranı sonucunu destekler.

Monomer dönüşümünü mümkün olduğunca %100'e yakın tutabilmek için reçine formülü tasarlanırken akrilat/metakrilat oranının %50'den yüksek tutulmasına özen gösterilir ama yüksek sıcaklıklarda gene de metakrilat depropagationı olabilmektedir bunun için de sonlandırıcı eklenir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Endüstride yüksek katılı akrilik reçineleri 140-175 ºC aralığında, max. 9 bar basınç altında, ve 60-80 % KM'de üretilmektedirler. Akrilat/metakrilat oranı yüksek tutularak (%50'nin üzerinde) yüksek sıcaklıkta

belirginleşebilen ikincil reaksiyonlardan metakrilatların parçalanmasının önüne geçilmesi beklenerek yüksek dönüşümle yüksek katılı akrilik reçine sentezi gerçekleşmesi beklenmektedir. Ancak gene de yüksek sıcaklık koşulları altında metakrilat parçalanması gerçekleşebilir ve bu da düşük monomer dönüşümüne neden olabilir. Bu riski mümkün olduğunca azaltabilmek için sisteme sonlandırıcı (chaser) ekleme adımı da eklenir ve reaksiyon aynı sıcaklıkta bir süre daha devam ettirilir.

Öte yandan yüksek metakrilat formülleri (akrilat/metakrilat oranı %50'nin altında) de reçineye kazandırdığı özellikler sebebiyle tasarlanmış ve denenmiştir. Bu denemelerde beklenen metakrilatlar için parçalanma (depropagation) ikincil reaksiyonların gerçekleşmesi olasılığının artmasıdır. Bu da doğal olarak düşük monomer dönüşümüne ve beklenenden düşük katı madde oluşumuyla sonuçlanabilir. Bu durumda dönüşümü arttırabilmek için reaksiyon sıcaklığını mümkün olduğunca aşağıya çekmek ve mutlaka sonlandırıcı (chaser) ilavesi adımı eklemek ve sonlandırıcı ilavesi sonrası aynı sıcaklıkta reaksiyonu bir süre daha devam ettirmek gerekir.

Yukarıda da açıklandığı gibi sentez sonrasında monomer dönüşümünün yüzdesini tahmin etmek için uygulanan en pratik ve basit yakalama tasarım kontrolü katı madde testidir. Alınan önleme tasarım kontrollerinden sonra beklenen katı madde sonucunun teorik olarak beklenen değere mümkün olduğunca yakın olması beklenir.

Tamamlayıcı teknik olarak gaz kromatografisi (GC), uçucu bileşiklerin analizi için tercih edilen yöntemdir. Bununla birlikte, polimerler veya polimer içeren karışımlar söz konusu olduğunda, standart gaz kromatografisinin kullanımı, mümkün değil. Bu problem için teknik bir çözüm, headspace gaz kromatografisidir (HS-GC). Bir numunenin monomer dönüşümünü hesaplamak için, monomer miktarının başlangıçtaki monomer miktarı ile ilişkisinin incelenmesi gerekir. Böylece HS-GC analizi sonucu hesaplanan serbest monomer yüzdesini kullanarak monomer dönüşümünü hesaplamak mümkündür.

Anahtar Kelimeler: Akrilik reçine, yüksek katı madde, yüksek basınç, yüksek reaksiyon sıcaklığı

Kaynakça

1. Pirman, T.; Ocepek, M.; Likozar, B. Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Styrene: Biobased Approaches, Mechanism, Kinetics, Secondary Reactions, and Modeling Ind. Eng. Chem. Res. 2021, 60, 9347−9367.

2. Wang, W.; Hutchinson, R. A. Recent Advances in the Study of High-Temperature Free Radical Acrylic Solution Copolymerization. Macromol. React. Eng. 2008, 2, 199.

3. Moad, G. A Critical Assessment of the Kinetics and Mechanism of Initiation of Radical Polymerization with Commercially Available Dialkyldiazene Initiators. Prog. Polym. Sci. 2019, 88, 130.

4. Liu, S.; Srinivasan, S.; Grady, M. C.; Soroush, M.; Rappe, A. Backbiting and b-Scission Reactions in Free-Radical Polymerization of Methyl Acrylate International Journal of Quantum Chemistry 2014, 114, 345–360.

5. Liang, K.; Hutchinson, R. A. The Effect of Hydrogen Bonding on Intramolecular Chain Transfer in Polymerization of Acrylates. Macromol. Rapid Commun. 2011, 32, 1090.

6. Grady, M. C.; Simonsick, W. J.; Hutchinson, R. A. Studies of Higher Temperature Polymerization of n-Butyl Methacrylate and n-Butyl Acrylate. Macromol. Symp. 2002, 182, 149.

7. Campbell, J. D.; Teymour, F.; Morbidelli, M. High Temperature Free Radical Polymerization. 1. Investigation of Continuous Styrene Polymerization. Macromolecules 2003, 36, 5491.

FİZİKOKİMYASAL MODİFİKASYON İŞLEMİ UYGULANMIŞ UÇUCU KÜLÜN ADSORPSİYON PROSESİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN KATYONİK BOYA GİDERİM PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Maha Abobakr Yahya Almezgagı*, Gülcihan Güzel Kaya & Hüseyin Deveci

Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
mahaalmzgagi3@gmail.com

Özet

Boya atıklarının suya boşaltılmasıyla oluşan su kirliliği günümüzde önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Katyonik bir boya olan metilen mavisi, düşük derişimlerde bile su kirliliğine neden olduğu için metilen mavisinin atık sulardan giderimi için çeşitli arıtım yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında uygulaması kolay, giderim verimi yüksek ve ekonomik bir yöntem olan adsorpsiyon prosesi ön plana çıkmaktadır. Ucuz ve çevre dostu adsorbentlerin kullanımı da adsorpsiyon prosesini daha kullanılabilir hale getirmektedir. Bu çalışmada termik santrallerde yan ürün olarak elde edilen uçucu kül, metilen mavisi gideriminde adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesinden önce uçucu kül, farklı sürelerde (20, 40 ve 60 s) HCl çözeltisi içerisinde ultrasonikasyon işlemine tabi tutularak uçucu külün modifikasyonu yapılmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip olan 40 s ultrasonikasyon işlemi uygulanmış uçucu kül ile metilen mavisi adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. pH, adsorbent miktarı, temas süresi, metilen mavisi başlangıç derişimi ve sıcaklık faktörlerinin metilen mavisi giderimine etkisi incelenmiştir. Optimum koşullarda adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine ve yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Uçucu külün tekrar kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla HCl çözeltisinde desorpsiyonu yapılan uçucu küle beş kez adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar uçucu külün, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir kayıp olmadan tekrar tekrar kullanılabilirliğini göstermiştir.

Problem Durumu

Artan dünya nüfusu ile insan aktivitesi sonucu oluşan inorganik ve organik atıkların suya karışması hem insan sağlığını hem de canlı organizmaları tehdit eden önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Tekstil, kâğıt, deri, plastik, kozmetik ve gıda vb. endüstrilerin boya atıklarının suya boşaltılması su kirliliğinin en önemli sebepleri arasında bulunmaktadır [1].

Günümüzde 100,000'den fazla ticari boya bulunmakla beraber yıllık 700,000 tonun üzerinde boya üretimi yapılmaktadır [2]. Ticari boyalar kimyasal yapısına, rengine ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılabilmektedir. Bunun dışında ticari boyalar çoğu zaman sulu ortamdaki partikül yüküne göre katyonik (bazik boyalar), anyonik (asidik boyalar) ve iyonik olmayan boyalar (dispers boyalar) olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır [3]. Katyonik boyalar sınıfında yer alan metilen mavisi, en yaygın kullanılan boyar maddeler arasında bulunmaktadır. Metilen mavisi tam olarak toksik madde kabul edilmese de metilen mavisinin insan sağlığına ve çevreye birçok zararlı etkisi bulunmaktadır. Metilen

mavisinin çok düşük derişimleri bile su kirliliğine sebep olduğu için atık sulardan metilen mavisi giderimi büyük bir önem arz etmektedir [4].

Boyar maddelerin atık sulardan giderimi için filtreleme, adsorpsiyon, iyon değiştirme, ters ozmos, koagülasyon, flokülasyon, oksidasyon, fotokataliz, aerobik ve anaerobik arıtım gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [5]. Adsorpsiyon ucuz, yüksek verimli ve kolay uygulanabilen bir proses olduğu için en çok kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır [6].

Yöntem

Bu çalışmada adsorbent olarak fizikokimyasal modifikasyon işlemi uygulanmış uçucu kül kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile metilen mavisi (MB) giderimi yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, sıcaklık kontrollü bir sistemde 10 mg L-1 MB çözeltisinin farklı oranda uçucu kül (0,05, 0,10, 0,20, 0,30 ve 0,40 g) ile etkileşiminin sağlanması sonucu yürütülmüştür. Ayrıca farklı pH (3, 5, 7, 9 ve 11), temas süresi (30, 60, 90, 120 ve 180 dakika), MB başlangıç derişimi (10, 20, 30, 40 ve 60 mg L-1) ve sıcaklık (25, 35 ve 45 °C) gibi deney koşullarında adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. MB çözeltilerinin derişimleri, UV-vis. spektroskopisi ile 664 nm dalga boyunda ölçülüp MB giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

Optimum deney koşullarının belirlenmesinin ardından Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak MB adsorpsiyon izotermleri elde edilmiştir. Ayrıca optimum deney koşullarında yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelleri ile MB adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

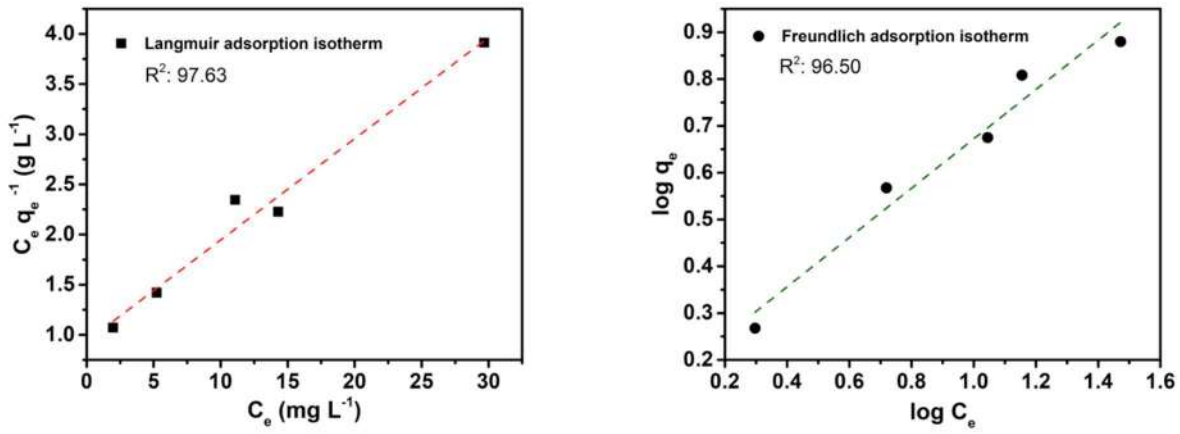
MB desorpsiyon çalışmaları 0,1 g MB adsorplanmış uçucu külün, 25 mL HCl çözeltisi (0,25 M, 0,50 M, 1,00 M ve 2,00 M) içerisinde karıştırılmasıyla yapılmıştır. Ardından uçucu külün tekrar kullanılabilirliğini tespit etmek amacıyla en yüksek desorpsiyon verimi elde edilen HCl çözeltisinde desorpsiyonu yapılan uçucu küle beş kez adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü uygulanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

İlk olarak saf uçucu külün yüzey alanını arttırarak MB adsorpsiyon oranını arttırmak amacıyla uçucu kül HCl çözeltisi içerinde 20, 40 ve 60 s ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan N2 adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri sonucu elde edilen izotermlerden modifiye edilen uçucu kül örneklerinin yüzey alanı hesaplanmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip olan malzemenin (4,9 m2 g-1) 40 s ultrasonikasyon uygulanan uçucu kül olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak 40 s ultrasonikasyon uygulanan uçucu kül kullanılmıştır.

25 °C sıcaklıkta 10 mg L-1 MB çözeltisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH değerinin, temas süresinin ve uçucu kül miktarının MB adsorpsiyonuna tek tek etkisi incelendiğinde optimum deney şartları pH: 11, temas süresi: 120 dakika ve uçucu kül miktarı: 0,2 g olarak belirlenmiştir. Optimum deney şartlarında maksimum MB adsorpsiyon yüzdesinin %78,9 olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda (35 ve 45 °C) yapılan adsorpsiyon sonuçları da artan sıcaklık ile birlikte MB adsorpsiyon yüzdesinin kısmen azaldığını göstermiştir.

Uçucu kül ve MB molekülleri arasındaki etkileşimi incelemek amacıyla farklı MB başlangıç derişimleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. R2 değerleri uçucu kül kullanılarak yapılan MB adsorpsiyonunun Langmuir izotermine (maksimum adsorpsiyon kapasitesi: 10,58 mg g-1) uyduğunu göstermiştir (Şekil 1). Optimum koşullarda zamana karşı elde edilen MB adsorpsiyon kapasitesi verileri kullanılarak yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelleri üzerinden MB adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verilerinin daha çok yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermleri

Farklı derişimlerdeki HCl çözeltisinde yapılan desorpsiyon çalışmaları en yüksek desorpsiyon yüzdesinin 0,50 M HCl çözeltisi ile elde edildiğini göstermiştir. Ardından uçucu külün beş kez adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden geçirilmesiyle tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar beşinci döngünün sonunda MB adsorpsiyon kapasitesinin kısmen azaldığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Uçucu kül, fizikokimyasal modifikasyon, adsorpsiyon, katyonik boya

Kaynakça

[1] Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A.Z., Ibrahim, M.H., Tan, K.B., Gholami, Z., Amouzgar, P., 2014, Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: a review, *Carbonhydrate Polymers*, 113, 115-30.

[2] Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*, 97 (9), 1061-85.

[3] Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-84.

[4] Bhattacharyya, K., Sharma, A., 2005, Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes and Pigments*, 65 (1), 51-9.

[5] Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S.Y., 2018, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (4), 4676-97.

[6] Bulut, Y., Aydın, H., 2006, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194 (1-3), 259-67.

Cu-YÜKLÜ ZEOLİT Y İLE SIVILAŞTIRILMIŞ PETROL GAZINDAN (LPG) KÜKÜRTÜN GİDERİLMESİ

Betül Bulut [1,*], Şerife Birgül Ersolmaz [2] & Hüsnü Atakül [2]

[1] Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
btl.bulut@gmail.com

Özet

Kükürtçe zengin yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan SOx emisyonu, atmosferdeki kirliliğe, küresel ısınmaya ve asit yağmurlarına önemli ölçüde katkıda bulunduğu için dünya genelinde ciddi çevresel sorunlardan biri haline gelmiştir. Bu nedenle, hava kalitesinin ve karbon ayak izinin iyileştirilmesi için yakıtlarda kükürt seviyesinin düşürülmesi gündeme gelmektedir. Adsorpsiyon teknolojisi düşük enerji tüketimi, atmosferik koşullarda uygulanabilmesi ve rejenerasyon gibi olumlu özelliklerinden dolayı etkili ve güvenilir bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Ticari kükürt giderme adsorbanı olarak, verimleri ve nispeten düşük maliyetleri nedeniyle çoğunlukla zeolit esaslı malzemeler tercih edilmektedir. Ayrıca zeolitlerin yapısına çeşitli metallerin katılması ile adsorpsiyon için aktif bölge sayısını artırarak adsorpsiyon kapasitelerini iyileştirmek mümkündür. Bu çalışmada bakırla modifiye edilmiş Y zeolit (Cu-Y) kullanılarak sıvılaştırılmış petrol gazından (LPG) dimetil disülfid (DMDS) ve tiyofenin (TP) adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması incelenmiştir. Cu-Y sıvı faz iyon değişimi (LPIE) yöntemiyle hazırlanmıştır. Adsorbanın LPG'den kükürt giderme performansı dinamik adsorpsiyon testleri ile belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı, adsorbanın bakır iyon konsantrasyonu, giriş LPG'nin kükürt konsantrasyonu, LPG'nin akış hızı ve rejenerasyonun adsorpsiyon performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıntılı bir karakterizasyon analizi yapılarak adsorbanın kimyasal bileşimi, kristal yapısı, yüzey asitliği, adsorpsiyon mekanizması, yüzey alanı ve yüzey morfolojisi belirlenmiştir. Geliştirilen adsorban orijinal zeolite göre daha yüksek bir performansa sahiptir ve endüstriyel uygulamalar için gelecek vaat etmektedir.

Problem Durumu

Son yıllarda hava kirliliği insanlığın karşılaştığı en ciddi sorunlardan biri haline gelmiştir. Hava kirliliğinin önemli bir kısmı ise ulaşım sektöründen kaynaklanmaktadır. Yakıtlarda bulunan organik kükürt bileşikleri, yanma sırasında kükürt oksitlere (SOx) dönüşmekte ve bu da küresel ısınma ve asit yağmurları gibi çevresel problemlere neden olmaktadır [1]. Bu nedenle dünya genelinde yakıtlar için katı kükürt sınırlamaları getirilmektedir. LPG, petrol-bazlı yakıtlar içerisinde en düşük kirletme potansiyeline sahip daha temiz ve çevre dostu bir yakıttır. Bu bağlamda, 2030 karbon emisyon hedeflerine ulaşmak için LPG önemli bir geçiş yakıtı olarak değerlendirilebilir. Ancak LPG, kaynağına ve üretim yöntemine bağlı olarak bazı kükürt bileşiklerini içerebilmektedir. Taşıtlarda yakıt olarak kullanılan LPG (otogaz) için kükürt sınır değeri 2021 yılı itibariyle 30 ppm'e düşürülmüştür [2] ve önümüzdeki yıllarda daha da düşmesi beklenmektedir. Bu nedenle, adsorpsiyon gibi etkin kükürt

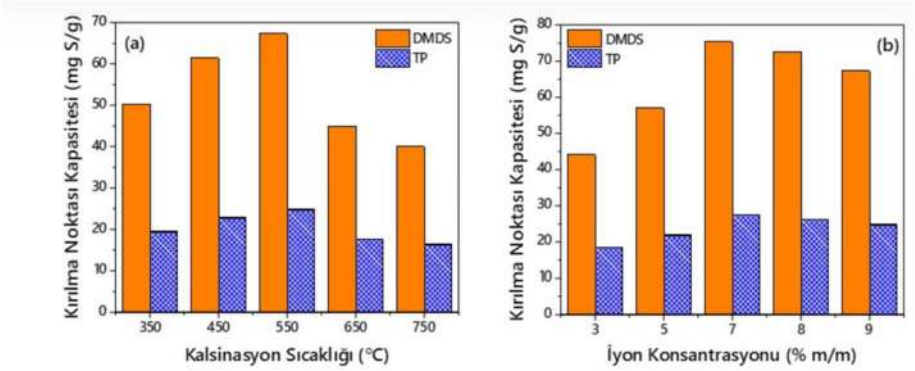
giderme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorpsiyonla kükürt giderimi düşük enerji tüketimi, normal koşullarda uygulanabilmesi ve rejenerasyon gibi özelliklerinden dolayı klasik yöntemlerle giderilmesi zor olan kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılması için etkili, güvenilir ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir [3, 4]. Yüksek iyon değişimi, boyut-seçici adsorpsiyon kapasiteleri ve ısıl ve mekanik kararlılıkları nedeniyle zeolitler, kükürt bileşiklerinin tutulmasında öne çıkan adsorbanlardır [5]. Bunun yanısıra, çeşitli metalleri bünyelerine katarak bu malzemelerin performanslarını iyileştirmek mümkündür [6-8]. Yüksek performanslı kükürt giderme adsorbanlarının geliştirilebilmesi için, iyon değişim prosesinin ve bunun yapı-performans üzerindeki etkilerinin anlaşılması gerekmektedir. Endüstriyel ölçekli uygulamalar için adsorpsiyon sisteminin gerçek yakıt kullanarak modellenmesi ve performansı etkileyen parametrelerin optimize edilmesi önemlidir. Bu çalışmada, bakır ile modifiye edilmiş zeolit Y kullanılarak LPG içerisinde bulunabilen ve geleneksel yöntemlerle giderilmesi zor olan dimetil disülfid (DMDS) ve tiyofen (TP) bileşiklerinin adsorpsiyon ile giderilmesi üzerine çalışılmıştır.

Yöntem

NaY zeoliti, bakır kullanılarak sıvı faz iyon değiştirme (LPIE) yöntemi ile modifiye edilmiştir. Zeolit oda sıcaklığında 12 saat boyunca farklı konsantrasyonlarda (0.1-0.5 M) $Cu(NO_3)_2$ çözeltisi ile karıştırılmıştır. İyon değişiminden sonra adsorban (Cu-Y) süzülerek deiyonize su ile yıkanmış ve etüvde 105 ºC'de bir gece boyunca kurutulmuştur. Adsorban daha sonra, azot atmosferinde 350-750 ºC arasında değişen sıcaklıklarda 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsine edilen adsorbanların LPG'den kükürt giderme performansları laboratuvar ölçekli bir adsorpsiyon sistemi kullanılarak dinamik operasyon koşullarında test edilmiştir. Deneylerde, 28-308 mg/L kükürt içeren LPG sisteme 5-15 h-1 saatlik boşluk hızlarında (LHSV) beslenmiştir. Düzenli aralıklarla sistemden numune alınarak toplam kükürt miktarı ve kükürt bileşiklerinin türü belirlenmiştir. Adsorbanın kimyasal bileşimi ICP, kristal yapısı XRD, kükürt bileşikleri ve adsorban arasındaki adsorpsiyon mekanizması FT-IR spektrometre, adsorbanların yüzey asidik bölgelerinin türü ve miktarları FT-IR-piridin spektroskopisiyle, bakır-kükürt bağlarının varlığı Raman analizi, adsorbanların yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu BET yöntemleri ile analiz edilmiştir. Yüzey morfolojisi SEM ve EDX analizi ile incelenmiştir. Adsorbanların tekrar kullanılabilirliğini (rejenerasyonu) belirlemek için sırasıyla hava ve azot atmosferlerinde üçer saat süre ile termal rejenerasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlemde rejenerasyon sıcaklığı ve döngü sayısının adsorbanların kükürt giderme performansına olan etkileri araştırılmıştır. Rejenere edilen adsorbanlar dinamik testlerde tekrarlı kullanılarak performanslarındaki değişim incelenmiştir.

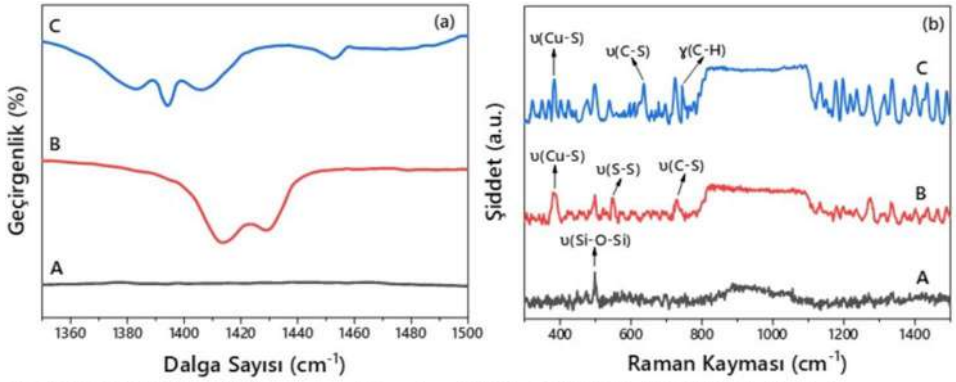
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, ağırlıkça %3-%9 bakır iyonu yüklenmiş ve 350-750 ℃ sıcaklıklarda kalsine edilmiş Cu-Y zeolitler hazırlanmıştır. Bunlar içerisinde ağırlıkça %7 Cu^{2+} içeren ve 550 ℃'de kalsine edilmiş Cu-Y adsorbanı en yüksek kükürt giderme performansını göstermiştir. Adsorbanın DMDS tutma kapasitesi 75.4 mg S/g adsorban ve TP tutma kapasitesi 27.6 mg S/g adsorban olarak ölçülmüştür. Bu miktarlar orijinal NaY zeolitinin ilgili kapasitelerinden sırasıyla %117 ve %78 daha yüksektir.



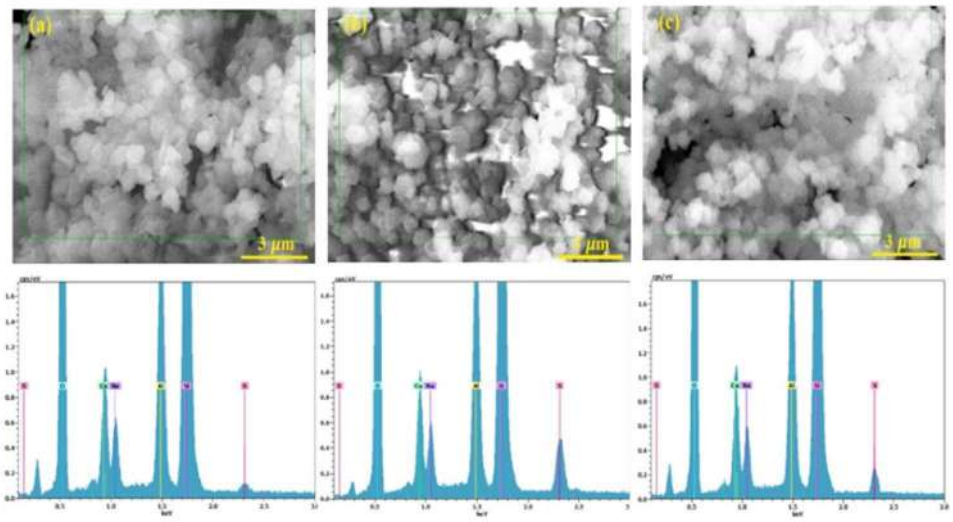
Şekil 1. Kırılma noktası kapasiteleri: a) Kalsinasyon sıcaklığı etkisi ve b) İyon konsantrasyonu etkisi.

Ayrıca, giriş LPG'nin kükürt konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmış ancak saflaştırılmış LPG miktarı azalmıştır. XRD analizleri, modifikasyon işleminin zeolitin kristal yapısında herhangi bir bozulmaya yol açmadığını ve iyon değişiminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Yüzey asitliği incelendiğinde, modifiye edilmiş zeolitin Lewis asit bölgelerinin arttığı ve bu artışın adsorpsiyon kapasitesini iyileştirdiği tespit edilmiştir. Kükürt bileşiklerinin adsorpsiyonuna katkıda bulunan Lewis asit bölgelerinin miktarı artan kalsinasyon sıcaklığı ile artmıştır. Bununla birlikte, 550 °C'den yüksek sıcaklıklardaki kalsinasyonun zeolitin kristal yapısı ve performansı üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. DMDS direk kükürt-metal (S-M) etkileşimi ile zeolit yapısına katıldığı gözlenirken, TP'nin adsorpsiyonunda ise hem direk kükürt-metal etkileşim hem de π- kompleksasyon mekanizmalarının etkili olduğu görülmüştür. Diğer yandan, kükürt adsorpsiyonundan sonra adsorban yapısında karakteristik Cu-S bağının kurulduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2. (a) FT-IR ve (b) Raman spektrumları: (A) Cu-Y(550-7), (B) DMDS giderimi sonrası Cu-Y(550-7), (C) TP giderimi sonrası Cu-Y(550-7).

Rejenerasyon çalışmaları adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini 3 adsorpsiyon-rejenerasyon döngüsüne kadar önemli bir kayıp olmadan koruduğunu ortaya koymuştur. Adsorpsiyon-rejenerasyon çevrimleri adsorbanın yüzey alanını ve gözenek hacmini olumsuz etkilemiş ve adsorban yüzeyinde bazı bölgelerde kısmi topaklanmaya neden olmuştur. Buna karşın, adsorban iyi bir termal kararlılığa göstermiş ve 3 rejenerasyon döngüsü sonunda DMDS TP giderme kapasitelerini sırasıyla %70 ve %61 oranlarında korumuştur. Bu da adsorbanın 3 döngü boyunca verimli bir şekilde yeniden kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 3. SEM-EDX analizi sonuçları: (a) Cu-Y(550-7), (b) TP adsorpsiyonu sonrası Cu-Y(550-7), (c) Rejenere edilmiş Cu-Y(550-7).

Çalışma, Cu-Y adsorbanının ticari kullanım açısından uygun olduğunu ve LPG'nin kükürtten arıtılması için etkin ve verimli bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, kükürt giderme, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), zeolit, iyon değiştirme, dimetil disülfid, tiyofen

Kaynakça

[1] S.A. Al-Bogami, H.I. de Lasa, Catalytic conversion of benzothiophene over a H-ZSM5 based catalyst, *Fuel* 108 (2013) 490-501.

[2] EN 589, Automotive fuels- LPG- Requirements and test methods, 2018.

[3] G.X. Yua, M. Jin, J. Sun, X.L. Zhou, L.F. Chen, J.A. Wang, Oxidative modification of rice hull based carbon for dibenzothiophene adsorptive removal, *Catal. Today* 12 (2013) 31–37.

[4] M. Seredych, J. Lison, U. Jans, T.J. Bandosz, Textural and chemical factors affecting adsorption capacity of activated carbon in highly efficient desulfurization of diesel fuel, *Carbon* 47 (2009) 2491–2500.

[5] R. Dehghan, M. Anbia, Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review, *Fuel Processing Technology* 167 (2017) 99–116.

[6] S.A. Ganiyu, S.A. Lateef, Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies. *Fuel,* 294 (2021) 120273.

[7] K. X. Lee, J. A. Valla, Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a comprehensive review. *Reaction Chemistry & Engineering,* 4 (8) (2019) 1357-1386.

[8] B. Saha, S. Vedachalam, A. K. Dalai, Review on recent advances in adsorptive desulfurization. *Fuel Processing Technology,* 214 (2021) 106685.

YAĞLI ATIK SULARIN KOAGÜLASYONLA ARITIMINDA ETKİN KOAGÜLANTLARIN ARAŞTIRILMASI

Beyzanur Oruç & Neşe Öztürk*

Kimya Mühendisliği Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
nozturk@ogu.edu.tr

Özet

Atık su miktarının her geçen gün arttığı günümüzde, yüksek verimli ve ekonomik arıtım sistemlerinin geliştirilmesi kaçınılmazdır. Bu arıtım sistemlerinin geliştirilmesi de son yıllarda hızlı bir şekilde artmaktadır. Atık suların içeriğinde çeşitli zararlı kimyasal maddeler yer almaktadır. Atık suların içerisinde yer alan zararlı maddelerin en önemlilerinden birisi ise yağlardır. Yağlar hem evsel olarak hem de endüstriyel olarak birçok amaçla kullanılmaktadır. Bunun sonucu olarak sular yağlar ile kirlenmektedir. Yağlı atık suların arıtımında adsorpsiyon, membran sistemleri, koagülasyon/flokülasyon, elektrokoagülasyon, fenton gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmanın konusu, yağlı atık suların koagülasyon ile arıtımında etkin koagülantların araştırılmasıdır. Koagülantların etkinliğinin incelenmesi için koagülant dozu ve pH belirlenen başlıca parametrelerdendir. Koagülasyona bu parametrelerin etkisi jar testi ile alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$) kullanılarak araştırıldı. Yağlı su emülsiyonundan minumum % 55 yağ geri kazanımı ve maksimum % 99 bulanıklık giderimi sağlandı. Bu çalışmanın temel amacı, geleneksel koagülantlar kadar iyi bir verim sağlayan, aynı zamanda etkin yeni bir koagülant ve/veya kompozit koagülantın geliştirilmesidir. Bununla birlikte, geliştirilen koagülantın geleneksel koagülantlara göre daha çevre dostu olması, çalışmanın amaçları arasındadır.

Bu çalışma FYL-2023-2732 Nolu proje ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmektedir.

Problem Durumu

Doğal yaşamı etkileyen en önemli kirliliklerden birisi suların kirliliğidir. Su hem endüstriyel hem de evsel amaçlar ile kullanıldıktan sonra çeşitli zararlı maddeler ile kirlenir ve bunun sonucunda atık su ortaya çıkar. Atık sularda, katı maddeler, boyarmaddeler, ağır metaller, organik maddeler, yağlar, sürfaktanlar gibi zararlı birçok madde bulunabilir. Yağlı atık suların az miktarda yüzey sularına deşarjı, alıcı ortamı yağ ile kirletir. Yağ, yaygın olarak birçok endüstride kullanılmaktadır. Bu endüstrilere başlıca örnek olarak metal temelli endüstriler (Mokif vd., 2022), hayvan kesiminin yapıldığı mezbahalar (Öztürk vd., 2019), petrokimya endüstrileri, yağ ve gaz endüstrisi, sondaj bölgeleri, bitkisel yağ üreten tesisler (Tunç ve Ünlü, 2015), hayvan derisi işleyen tekstil endüstrileri, gıda endüstrisi (Shokri and Fard, 2022) verilebilir. Hem doğanın sürdürülebilirliği hem de yaşam kalitesinin zarar görmemesi için atık suların arıtılması çok önemlidir. Atık sulardan yağın giderilmemesi boru hatlarında sorun yaratır ve biyolojik arıtım ünitelerinde tahribata yol açar. Yağlar sularda farklı formlarda bulunabilmektedir. Yağ

damlaları 150 µm'den büyük ise serbest formda, 20 µm ile 150 µm arasında ise dispers formda ve 20 µm'den küçük ise emülsiye formda bulunmaktadır (Eryılmaz ve Genç, 2015). Yağların atık sulardan gideriminde seçilecek yöntem, yağ damlalarının sulardaki formuna bağlıdır. Dispers ve emülsiye yağların arıtımında yağlı suların kararlığının bozulması gerekmektedir. Bunun sağlanması için çalışmada koagülasyon yöntemi kullanılacaktır. Koagülasyon yönteminde geleneksel koagülantlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise daha çevre dostu koagülantın elde edilip kullanılması, koagülasyonda kullanılan kimyasal madde miktarının azaltması, yüksek verimli arıtım sağlanması amaçlanmaktadır.

Yöntem

Koagülasyon, suda bulunan yavaş çökelen askıda veya çökelemeyen dağılmış maddelerle birleşerek yumak oluşturmak amacıyla suya kimyasal bir maddenin eklenmesi işlemidir (Reynolds ve Richards, 2022). Koagülasyon mekanizması temel olarak 3'e ayrılır (Zhuang et al., 2021):

-Yük nötralizasyonu

-Adsorpsiyon köprüleme

-Süpürme

Bu mekanizmalardan her biri koagülasyon işleminde tek başına ya da birlikte gerçekleşebilir. Atık suların koagülasyonunda temel etkili parametreler; pH değeri, koagülant türü, koagülant dozu, karıştırma süresi, karıştırma derecesi ve sıcaklıktır. Bu çalışmada yağlı sentetik atıksudan koagülasyonla yağ gideriminde incelenen başlıca parametreler; koagülant türü, koagülant dozu ve başlangıç pH değeridir. Deneyler laboratuvar ölçeğinde Jar testi ile gerçekleştirildi. Jar testinde atıksuya koagülant eklenerek hızlı karıştırma, yavaş karıştırma ve ardından çökelme uygulanır. Bu çalışmada 3 dakika 700 rpm'de hızlı karıştırma, 15 dakika 100 rpm'de yavaş karıştırma ve 45 dakika çökelme uygulandı. Yağlı suların koagülasyonla arıtımını takip amacıyla KOİ ve bulanıklık testleri kullanıldı. Koagülasyon sonrasında berrak kısımdan alınan örneklerde KOİ ve bulanıklık testi HACH DR2000 spektrofotometresi ile gerçekleştirildi. Deneyler sonucunda KOİ giderimi (%), bulanıklık giderimi (%) değerleri belirlendi.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada beklenen ana sonuç yağlı atık suların koagülasyon ile verimli bir şekilde arıtılabilmesi için etkin bir koagülantın hazırlanıp kullanılmasıdır. Koagülantların kullanımı ile koagülasyonda yağlı suyun kararlılığı bozularak, yağın önemli kısmının geri kazanımı ve önemli ölçüde yağ giderimi beklenmektedir. Geleneksel koagülantlar için koagülasyonda gerekli kimyasal madde dozu yüksek olabilmekte ve çevreye olumsuz etkileri söz konusu olabilmektedir. Bu çalışmada hazırlanacak yeni kompozit koagülant ile eklenen kimyasal madde dozunun azaltılması hedeflendi. Aynı zamanda geleneksel koagülantların aksine daha doğal ve çevreyle uyumlu koagülant geliştirilmesi beklenen sonuçlar arasındadır.

Bu çalışmada öncelikle, klasik koagülantlardan olan alüminyum sülfat (Al2(SO4)3.18H2O) ile %5'lik bor kesme yağlı atık sudan yağın geri kazanımı için denemeler yapıldı. Bu denemeler sonucunda, (Al2(SO4)3.18H2O) ile 4 g/L koagülant dozunda emülsiyondan %75,32 oranında yağ geri kazanıldı. Bu denemelerin ardından, başlangıç bulanıklığı 4500 FTU olan, 5000 mg/L derişimindeki yağlı atık su için belirli dozlarda (1; 3; 4; 5; 6; 10; 16; 20; 24 ve 30 g/L) Al2(SO4)3.18H2O) koagülantı uygulandı. Bu denemeler sonucunda en iyi sonuç pH: 5,00 değerinde %99,58 bulanıklık giderimi ile 16 g/L alüminyum sülfat dozunda elde edildi.

Geleneksel koagülant ile gerçekleştirilen denemelerin ardından belirlenen diğer koagülantlar ile denemeler aynı jar testi koşullarında, farklı pH ve farklı dozlarda gerçekleştirildi. Koagülant türünün yağ giderimine etkisinin araştırılmasıyla en uygun koagülantın ve/veya kompozit koagülantın belirlenmesi hedeflenmektedir. İncelenen parametreler arasında dozun etkisinin araştırılması ile etkin koagülant dozunun belirlenmesi ve kullanılacak koagülant dozunun azaltılması beklenen sonuçlardandır.

Bu çalışmanın, yağlı atık suların koagülasyonla arıtımında kullanılabilecek koagülantların araştırılma ihtiyacına ve daha doğal koagülantların geliştirilmesine ışık tutması beklenmektedir.

Bu çalışmada elde edilecek etkin yeni kompozit koagülant endüstriyel kullanım için endüstriler tarafından değerlendirilebilir.

Bu çalışma ile yağlı suların arıtımı için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği deşarj kriterlerinin sağlanarak Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir kalkınma amaçlarından temiz su ve sanitasyon amacına katkı sağlayacak etkin ve yeni kompozit koagülantın geliştirilmesi beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yağlı atık su, Koagülasyon, Koagülant

Kaynakça

Eryılmaz, C., Genç, A., 2015, Seyreltik emülsiye yağlı atıksuların arıtım yöntemleri, TMMOB ÇMO 11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Bursa.

Mokif, L., A., Jasim, H., K., Abdulhusain, N., A., 2022, Petroleum and oily wastewater treatment methods: A mini review, Materials Today: Proceedings, Elsevier, 49, 2671-2674.

Öztürk, D., Aladağ, E., Yılmaz, A., E., Boncukcuoğlu, R., Bayram, T., 2019, Mezbaha atıksularının karakterizasyonu ve arıtılabilirliğinin değerlendirilmesi, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9 (2), 738-748.

Reynolds, D., T., Richards, A., P., 2022, Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Süreçler (Çev. Ü., B., Öğütveren), Palme Yayınevi, s.170-180.

Shokri, A., Fard, M., S., 2022, A critical review in electrocoagulation technology applied for oil removal in industrial wastewate, Chemosphere, Elsevier, 288, 132355.

Tunç, M., S., Ünlü, A., 2015, Zeytinyağı üretim atıksularının özellikleri, çevresel etkileri ve arıtım teknolojileri, Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4 (2), 44-74.

Zhuang, J., Qi, Y., Yang, H., Li, H., Shi, T., 2021, Preparation of polyaluminum zirconium silicate coagulant and its performance in water treatment, Journal of Water Process Engineering, Elsevier, 41, 102023.

JEOTERMAL SULARDAN NMDG FONKSİYONEL GRUBU İÇEREN SELÜLOZ BAZLI ADSORBENT VARLIĞINDA BOR GİDERİMİ

Ceren Orak [1,*], Bekir Fırat Altınbaş [2] & Aslı Yüksel Özşen [2]

[1] Kimya Mühendisliği Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
crn.orak@gmail.com

Özet

Bor, her ne kadar canlılar için gerekli olsa da su kaynaklarında oluşan bor birikimi insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Bu sebeple, su kaynaklarından borun uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada, jeotermal sulardaki borun adsorpsiyon yöntemi ile giderimi üzerine çalışılmıştır. Bu kapsamda, ilk olarak, GMA ile aşılanmış selülozdan NMDG fonksiyonel grubu içeren selüloz bazlı bir adsorbent sentezlenmiştir. Söz konusu bu adsorbentin karakterizasyonu için SEM-EDX, FT-IR ve TGA analizleri yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışması sonucunda, adsorbentin başarı ile sentezlendiği bulgulanmıştır. Ardından, adsorbent miktarının ve pH'nın bor giderimi üzerine etkisinin incelendiği kesikli adsorpsiyon çalışması yürütülmüştür. Adsorbentin geniş bir pH aralığında yüksek miktarda bor giderimi sağlayabildiği görülmüştür. 10 mg/L bor içeren çözeltiler için, optimum adsorbent miktarı ise 4 g/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca, bor giderme kapasitesinin 19,29 mg/g olduğu belirlenmiştir. NMDG fonksiyonel grubu içeren selüloz bazlı adsorbentin bor giderimi esnasındaki adsorpsiyon kinetiği ve izotermi incelenmiş ve deneysel verilerin sözde ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeline ve Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. Bu yenilikçi adsorbent varlığında bor gideriminin çok tabakalı ve heterojen olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Selüloz kullanılarak yüksek bor giderme kapasiteli adsorbent başarıyla sentezlenmiştir.

Problem Durumu

Bor, cam, gübre, elektronik ve deterjanlar[1] dahil olmak üzere birçok endüstrinin kritik bir bileşenidir ve bor bileşiklerinin yaygın kullanımı, borla kirlenmiş suyun salınmasına neden olmaktadır. Ayrıca, jeotermal tuzlu su bor türleri içermektedir ve jeotermal tesislerde işlenmesi sonucu, borla kirlenmiş atık suların oluşmasına neden olur[2]. İçme ve sulama sularındaki bor miktarının kontrolü hem bitkiler hem de insanlar üzerinde zararlı etkilerin oluşmaması için çok önemlidir[3] 2011 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme ve sulama sularındaki bor seviyelerinin sırasıyla 2,4 ve 1,0 ppm'e kadar kabul edilebilir olduğunu bildirmiştir.[4] Bu nedenle, borun kullanılmış çözeltilerden ve jeotermal tuzlu sudan uzaklaştırılması çevresel açıdan kritik önem taşımaktadır. Bor türlerinin büyüklüğüne ve yüküne bağlı olarak çeşitli bor giderim yöntemleri kullanılabilir. Ekstraksiyon, kristalizasyon veya buharlaştırma gibi yöntemler borun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasından ziyade borik asit üretmek için kullanılmaktadır.[5] Yaygın olarak kullanılan bor giderme teknolojileri arasında adsorpsiyon, iyon değişimi, ters ozmos, nanofiltrasyon ve elektrokoagülasyon gibi yöntemler yer almaktadır. Bununla birlikte, maliyet ve kullanım kolaylığı açısından, borun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için

adsorpsiyonun geçerli bir yöntem olduğu düşünülmektedir.[6] Adsorpsiyon işleminde kullanılmak üzere bor seçiciliğine sahip ticari adsorbentler çoğunlukla petrol bazlı bir destek malzemesi olan polistirenden üretilmektedir. Destek malzemesinin selüloz gibi düşük maliyetli, çevre dostu bir madde ile değiştirilmesi, uzun vadeli sürdürülebilirlik için potansiyel bir alternatiftir.

Bu bağlamda, selüloz, n-metil-d-glukamin (NMDG) fonksiyonel grubuna sahip yeni bir selüloz bazlı adsorbentin üretiminde kullanılmıştır.

Sentezlenen adsorbenti karakterize etmek için SEM, TGA ve FT-IR analizleri yapılırken, pH ve adsorbent miktarı gibi borun adsorpsiyon ile giderimi için önemli olan faktörlerinin etkilerini araştırmak için kesikli deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermleri üzerine çalışılmıştır. Selülozdan başarılı bir adsorbent sentezlenmesi, diğer yenilenebilir selüloz kaynaklarının bor seçimli adsorbent olarak değerlendirilmelerine katkı sağlayacaktır.

Yöntem

GMA Aşılı Selülozun Sentezi: NMDG fonksiyonel grubunu selüloza bağlamak için önce GMA selüloza aşılanmıştır. Mikrokristalin selüloz (3 g), 8.2 g glisidil metakrilat ve 0.3 g benzoil peroksit (başlatıcı olarak); deiyonize su (30 mL) ve aseton (15 mL) içerisinde karıştırılmıştır. Karışım, üç boyunlu cam balon içerisine konuldu ve bu cam balonun içindeki hava nitrojen gazı kullanılarak süpürülmüştür. Bu adımından sonra karışım 65 °C'ye ısıtılmış ve 2 saat polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nihai karışım, deiyonize su ve aseton ile yıkanmıştır. Reaksiyonda poliglisidil metakrilat da üretilmiş olabileceği için, poliglisidil metakrilat homopolimerini uzaklaştırmak için 7 döngü Soxhlet ekstraksiyonu yapılmıştır. Elde edilen GMA aşılı selüloz, gece boyunca 50 °C'de kurutulmuştur ve ardından bir havanda öğütülmüştür.

GMA Aşılı Selülozun İşlevselleştirilmesi: NMDG fonksiyonel grubunu GMA'nın epoksi halkalarına bağlamak için, GMA aşılı selüloz (3 g) ve NMDG (16.1 g), deionize su (64 mL) içerisine konulmuştur ve bu reaksiyon 15 saat sürmüştür16. Elde edilen karışım 80°C'ye ısıtılmıştır ve reaksiyon boyunca sürekli olarak karıştırılmıştır. Nihai karışım süzülmüş ve reaksiyona girmemiş NMDG grubunu uzaklaştırmak için deionize suyla yıkanmıştır ve ardından elde edilmiş olan adsorbent, gece boyunca 50 °C'de kurutulmuştur.

Sentezlenen adsorbentin, adsorpsiyon performansını incelemek için, 24 saat, 180 rpm'de 10 ppm bor model çözeltisi kullanarak kesikli adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Karakterizasyon çalışması kapsamında sentezlenen adsorbente SEM, FT-IR ve TGA analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak, ham selülozun yüzeyi, GMA ile aşılama ve NMDG fonksiyonel gruplarının yapısına dahil edilmesi nedeniyle morfolojik değişikliklere uğramıştır. Selüloz ve aşılanmış selülozun FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, ham selülozun yapısına GMA girmesi nedeniyle, yüksek miktarda karboksil gruplarının eklenmesiyle oluşan GMA'ya bağlı C=O'nun karakteristik zirvesi 1722

cm-1'de ve epoksi halkalarına atfedilen 845, 757, 788 ve 905 cm-1'deki pikler oluşmuştur ve elde edilen bulgular literatür ile uyumludur4,15,18. Ayrı ayrı uygulanan piroliz işlemlerine bağlı olarak, ham selüloz ve aşılanmış selüloz için benzer termal özellikler gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, selüloz bazlı adsorbentlerin karakterizasyon çalışması (SEM, FT-IR ve TGA) sonucunda elde edilen bulgular, adsorbentin başarıyla sentezlendiğini göstermiştir.

Optimum adsorbent miktarını ve çalışma pH'sını belirlemek için 24 saat boyunca çeşitli pH ve adsorbent miktarlarında, 10 ppm model bor çözeltisi kullanılarak kesikli adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 4 g/L adsorbent miktarında neredeyse tamamen bor giderimi (%99.05) gözlemlenmiştir.

Optimum adsorbent miktarının belirlenmesinin ardından, 10 ppm bor model çözeltisi kullanılarak pH'nın 2 ila 10 aralığında olduğu farklı pH'larda model bor çözeltisi hazırlanarak 24 saat boyunca pH'ın bor giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. En yüksek bor giderimi pH 10'da gözlemlenmiştir. Selüloz bazlı adsorbent, geniş bir pH aralığında bor giderimi için yüksek stabilite göstermiştir ve literatürde NMDG işlevli adsorbanlar için benzer sonuçlar bildirilmiştir19–21. Sentezlenen adsorbentin kinetik davranışını anlamak için optimum adsorbent miktarı (4 g/L) kullanılarak 10 ppm bor model çözeltisi ile ortam sıcaklığında 24 saat süren bir kinetik çalışma yapılmıştır. Sözde ikinci dereceden model için R2 değeri, sözde birinci dereceden modelden daha büyüktür, bu nedenle adsorpsiyon kinetik mekanizmasının sözde ikinci dereceden modeli izlediği sonucuna varılmıştır.

Selüloz bazlı adsorbent ile bor türlerinin etkileşimini belirlemek için deneysel verilere en yaygın iki adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. Deneysel veriler, en küçük kareler regresyon yöntemi kullanılarak modellere uydurulmuş ve en uygun modeli bulmak için modellerin R2 değerleri karşılaştırılmıştır24. Selüloz bazlı adsorbent için, R2 değeri 0,949 olan Freundlich izotermi, deneysel verilere Langmuir izoterminden daha iyi uymaktadır. Elde edilen sonuçlar, bor türlerinin NMDG fonksiyonel grubuna çok katmanlı heterojen adsorpsiyon ile adsorplandığını önermektedir27. Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanmış ve 19,29 mg/g olarak bulunmuştur. Sentezlenen selüloz bazlı adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin, literatürde yer alan NMDG içeren adsorbentlerin çoğundan oldukça yüksek olduğu bulgulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Bor, Jeotermal su, N-metil d-glukamin

Kaynakça

1. Ting, T. M.; Nasef, M. M.; Hashim, K. Tuning N-Methyl-d-Glucamine Density in a New Radiation Grafted Poly(Vinyl Benzyl Chloride)/Nylon-6 Fibrous Boron-Selective Adsorbent Using the Response Surface Method. *RSC Adv.* **2015**, *5* (47), 37869–37880. https://doi.org/10.1039/c5ra00427f.

2. Mott, A.; Baba, A.; Hadi Mosleh, M.; Ökten, H. E.; Babaei, M.; Gören, A. Y.; Feng, C.; Recepoğlu, Y. K.; Uzelli, T.; Uytun, H.; Morata, D.; Yüksel, A.; Sedighi, M. Boron in Geothermal Energy: Sources, Environmental Impacts, and Management in Geothermal Fluid. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, *167*, 112825. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2022.112825.

3. Chen, M.; Dollar, O.; Shafer-Peltier, K.; Randtke, S.; Waseem, S.; Peltier, E. Boron Removal by Electrocoagulation: Removal Mechanism, Adsorption Models and Factors Influencing Removal. *Water Res.* **2020**, *170*, 115362. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115362.

4. Hoshina, H.; Chen, J.; Amada, H.; Seko, N. Chelating Fabrics Prepared by an Organic Solvent-Free Process for Boron Removal from Water. *Polymers (Basel).* **2021**, *13* (7). https://doi.org/10.3390/polym13071163.

5. Wolska, J.; Bryjak, M. Methods for Boron Removal from Aqueous Solutions- A Review. *Desalination* **2013**, *310*, 18–24. https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.08.003.

6. Guan, Z.; Lv, J.; Bai, P.; Guo, X. Boron Removal from Aqueous Solutions by Adsorption - A Review. *Desalination* **2016**, *383*, 29–37. https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.12.026.

BİYOBAZLI 5-HİDROKSİMETİL FURFURAL'IN SOY METAL KULLANILMAKSIZIN ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYONU

Fatma Zehra Şahin*, Ümran Ünlü & Özgün Yücel

Kimya Mühendisliği Gebze Teknik Üniversitesi
f.sahin2018@gtu.edu.tr

Özet

Üretim ve kullanım kolaylığı sebebiyle petrol türevli plastiklerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır ancak atık olarak ayrılan bu ürünler yüzyıllar boyunca ekosistemde yer alarak canlı hayatını tehlikeye atmakta ve ekosistemdeki dengesinin bozulmasına sebep olmaktadır. Bu amaç doğrultusunda biyotabanlı bir yapıya sahip ve geri kazanımı mümkün olan daha çevreci kimyasallar önem kazanmaktadır. Bu kimyasallardan biri olan 2,5-furandikarboksilik asit (FDCA), oldukça önemli bir polimer olan petrol türevi polietilen tereftalat'ın da (PET) monomeri olan tereftalik asitin yerini almaktadır. FDCA'nın üretimi biyokütleden elde edilen 5-hidroksimetil furfural'ın (HMF) oksidasyonuyla gerçekleştirilmektedir. Geleneksel olarak termal oksidasyon yöntemi yüksek sıcaklık, basınç, alkali ortam ve yüksek dönüşüm oranları için pahalı katalizörler gerektirmektedir. Ancak elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ortam koşulları altında uygulanabilir. Bu nedenle daha çevreci ve temiz bir süreç sunmaktadır. Elektrokimyasal oksidasyon yönteminde ise kullanılan elektrot üretim prosesinin verimi, ekonomik sürdürülebilirlik açısından önem kazanmaktadır.

Bu amaç doğrultusunda ekonomik olarak soy metallere kıyasla daha elverişli olan Ni elektro-kaplama yöntemi ile modifiye edilerek nikel oksihidroksit (NiOOH) yapısı elde edilmiştir. Elde edilen yapı fiziksel olarak incelenmiş ve elektrokimyasal performansının değerlendirilmesi amacıyla HMF'nin oksidasyonunda kullanılmıştır. Bunun yanı sıra karşıt elektrot olarak Ni kullanılması ile "soy metal katalizör kullanılmaksızın" HMF'nin oksidasyonu gerçekleştirilerek %71,2 FDCA verimine ulaşılmıştır.

Problem Durumu

Biyobazlı bir polimer olan polietilen 2,5-furandikarboksilat (PEF), PET'e kıyasla daha gelişmiş bariyer ve mekanik özellikler göstermesi sebebiyle gelecek vadeden bir polimer olmaktadır. Bu polimerin monomeri olan FDCA'nın elde edilebilmesi HMF'nin yüksek sıcaklıkla oksidasyon metoduna ya da yeni gelişmekte olan elektrokimyasal oksidasyon metoduna bağlıdır [1, 2]. HMF'nin elektrokimyasal oksidasyonuyla üretimi daha çevreci ve yüksek bir sıcaklık, basınç gibi zorlu şatlar gerektirmemesi sebebiyle tercih edilmektedir [3]. HMF'nin FDCA'ya elektrokimyasal oksidasyonu sırasında kullanılan elektrot malzemesinin kendi maliyetinin yanı sıra, uygulanacak olan potansiyele etkisi sebebiyle dolaylı olarak üretim maliyetini etkilemektedir. Bu nedenle oksidasyonun daha düşük potansiyellerde daha düşük maliyet ve daha yüksek etkinliğe sahip olabilecek elektrotların geliştirilmesi gerekmektedir. Elektrokimyasal oksidasyon sırasında yüksek pH değerlerinde daha düşük potansiyel uygulaması

mümkündür. Ancak yüksek alkali ortamın başlangıç kimyasalının bozunmasına neden olduğu bilinmektedir. TEMPO olarak isimlendirilen homojen katalizör ise düşük pH değerlerinde ve düşük potansiyel uygulanarak başlangıç kimyasalına zarar vermeden oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesine imkân vermektedir [4]. Çalışma elektrotu olarak kullanılacak olan modifiye Ni/NiOOH içerisinde yer alan metalin geçiş metali olması sebebiyle daha düşük maliyete sahip olması aynı zamanda modifiye edilmesi ile daha yüksek aktiviteye sahip olması amaçlanmaktadır. Bunun yanı sıra HMF'nin elektrokimyasal reaksiyonu hakkında çalışma elektrotu ile ilgili birçok çalışma yer alırken karşıt elektrot hakkında yapılmış çalışmanın sınırlı olduğu ve genel olarak yüksek bir maliyete sahip olan platinin kullanıldığı görülmüştür. Bu amaç doğrultusunda modifiye Ni/NiOOH yapısının çalışan elektrot olarak kullanıldığı sistemde Ni plaka karşıt elektrot olarak kullanılması ile elektrot maliyetinden ileri gelen sorunun önüne geçilmesi amaçlanmaktadır.

Yöntem

Araştırma elektrokimyasal kaplama ve elektrokimyasal oksidasyon olarak iki farklı yöntemi içermektedir. Her iki yöntem de referans, karşıt ve çalışma elektrotunu içeren 3-elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal kaplama aşamasında NiOOH yapısının en iyi şekilde kaplanabileceği elektrot yüzeyi araştırılmıştır. Uygun proses dahilinde nikel elektrot yüzeyine NiOOH kaplama işlemi Döngüsel Voltametre (CV) uygulamasıyla sağlanmıştır [5]. Kaplama yüzeyinin karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) kullanılarak sağlanmıştır. NiOOH kaplamasının yüzeyde homojen ve kalıcı şekilde uygulanabildiği Nikel elektrotun performansı HMF'nin elektrokimyasal oksidasyonunda incelenmiştir.

HMF'nin FDCA'ya oksidasyonu için genel olarak yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmektedir. Literatür taraması sonrasında alternatif olarak elektrokimyasal oksidasyonla HMF'nin FDCA'ya dönüşümünü içeren proseslerin gelişmekte olduğu sonucuna ulaşılmıştır. HMF ve 2,2,6,6-tetrametilpiperidin 1-oksil (TEMPO) uygun oranlarda karıştırılarak elektrokimyasal oksidasyonda kullanılmak üzere elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrotun oksidasyon prosesindeki davranışı 3-elektrot sistemi kullanılarak CV tekniğinin uygulanması ile incelenmiştir. Reaksiyon için gerekli olan potansiyel değerine karar verildikten sonra belirlenen bu potansiyel değeri sabit tutularak Kronoamperometri ile oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde karşıt elektrot olarak sıklıkla Pt kullanıldığı bilinmektedir. Bu çalışma kapsamında Pt'nin yanı sıra ekonomik açıdan çok daha uygun olan modifiye edilmemiş Nikel kullanılarak sistem performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Reaksiyon süresince alınan numuneler Yüksek-Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) kullanılarak analiz edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Elektrokimyasal kaplama için NiOOH yapısının yüzeyde kalıcı olması ve yüzeye homojen bir şekilde kaplanması beklenmektedir. Oda koşullarında yapılan çalışmada CV işleminden sonra Ni elektrot yüzeyine NiOOH'in homojen bir şekilde kaplandığı gözlemlenmiştir. Modifiye edilen Ni elektrot yüzeyinin işlem geçişleri sırasında yüzeyde kararlı bir şekilde kaldığı yani kaplamanın kalıcı olduğu sonucuna varılmıştır. Kaplama yüzeyi morfolojik olarak Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

kullanılarak incelenmiş, NiOOH'in yüzeyde tanecikli bir şekilde oluştuğu ve kaplamanın yüzeye başarılı bir şekilde sağlandığı tespit edilmiştir.

Reaksiyon aşamasından önce uygulanacak potansiyel değerini belirlemek için elektrokimyasal bir yöntem olan CV tekniği reaksiyon için belirlenen elektrolit kullanılarak uygulanmıştır. Çalışma elektrotu olarak modifiye Ni elektrotun kullanıldığı sistemde Pt tel ve modifiye edilmemiş Ni plaka karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Platin tel ile hazırlanan düzeneğin 0,65 V (V vs Ag/AgCl) değerinde daha yüksek katalitik aktivite verdiği gözlemlenmiştir. Nikelin karşıt elektrot olarak kullanıldığı sistemde ise 0,75 V (V vs Ag/AgCl) değerinde daha yüksek katalitik aktivite gözlemlenmiştir.

Standart Nikel elektrotun çalışma elektrotu olarak kullanıldığı durumda ise katalitik aktivite oldukça düşük seviyelerde gözlemlenmiştir. Ancak modifiye edilmiş Nikel elektrot çalışma elektrotu olarak kullanıldığında daha yüksek katalitik aktivite vermektedir. Bu nedenle modifiye Ni elektrot kullanılmasının oksidasyon reaksiyonu için standart Nikel elektrota göre daha yüksek performans verdiği görülmüştür.

Karşıt elektrot olarak Pt tel veya modifiye edilmemiş Ni plaka kullanılması durumunda Modifiye Nikel elektrot reaksiyon sonrası incelenmiştir. HMF'nin oksidasyonu boyunca elektrot yüzeyinde herhangi bir bozulma, aşınma meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak kurulan her iki sistem sonucunda da çalışma elektrotun kaplanmış yüzeyinin kararlı olduğu görülmüştür.

HPLC analizi sonucunda başarılı bir şekilde hazırlanmış olan Ni/NiOOH ve Pt telin karşıt elektrot olarak kullanıldığı sistem ile daha yüksek dönüşüm oranları elde edilmiş olmasına rağmen modifiye edilmemiş Ni plaka ile %71,2 gibi dikkate değer dönüşüm oranlarına başarıyla ulaşılmıştır. Bu durum ise sistemin geliştirilerek daha düşük maliyetlerde uygulanabilirliğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: HMF, FDCA, NiOOH, Elektrokimyasal Kaplama, Elektrokimyasal Oksidasyon

Kaynakça

[1] Y. Yang and T. Mu, "Electrochemical oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF): pathway, mechanism, catalysts and coupling reactions," Green Chemistry, vol. 23, no. 12, pp. 4228–4254, Jun. 2021, doi: 10.1039/D1GC00914A.

[2] M. L. Krebs, A. Bodach, C. Wang, and F. Schüth, "Stabilization of alkaline 5-HMF electrolytes via Cannizzaro reaction for the electrochemical oxidation to FDCA," Green Chemistry, vol. 25, no. 5, pp. 1797–1802, Mar. 2023, doi: 10.1039/D2GC04732B.

[3] S. R. Kubota and K. S. Choi, "Electrochemical Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA) in Acidic Media Enabling Spontaneous FDCA Separation," ChemSusChem, vol. 11, no. 13, pp. 2138–2145, Jul. 2018, doi: 10.1002/CSSC.201800532.

[4] Y. Zhao, M. Cai, J. Xian, Y. Sun, and G. Li, "Recent advances in the electrocatalytic synthesis of 2,5-furandicarboxylic acid from 5-(hydroxymethyl)furfural," J Mater Chem A Mater, vol. 9, no. 36, pp. 20164–20183, Sep. 2021, doi: 10.1039/D1TA04981J.

[5] D. A. Corrigan and R. M. Bendert, "Effect of Coprecipitated Metal Ions on the Electrochemistry of Nickel Hydroxide Thin Films: Cyclic Voltammetry in 1M KOH," J Electrochem Soc, vol. 136, no. 3, pp. 723–728, Mar. 1989, doi: 10.1149/1.2096717/XML.

HURDA CAM ATIĞI İÇEREN KİTOSAN KOMPOZİT PARÇACIKLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ORTAMDAN KONGO KIRMIZISI BOYAR MADDE UZAKLAŞTIRMA KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Elif Can Aydoğdumu & Deniz Akın Şahbaz*

Kimya Mühendisliği Pamukkale Üniversitesi
dsahbaz@pau.edu.tr

Özet

Günümüzün en önemli sorunlarından biri çevre kirliliği olup, artan nüfus ile birlikte sanayi atıkları da hızla artmaktadır. Bu atıklar içerisinde yer alan boyar maddeler, özellikle toprak ve su kaynakları için büyük tehdit oluşturmaktadır. Boyar madde gideriminde kullanılan etkin yöntemlerden birisi adsorpsiyon olup, bu proseslerde kullanılan adsorbanların yüksek maliyetli olması nedeniyle daha düşük maliyetli alternatif malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada sulu çözeltilerden atık boyar maddelerin giderimi için düşük maliyetli adsorban olarak hurda cam atığı içeren kitosan (HCA/K) kompozit parçacıklarının kullanımı amaçlanmıştır. Çalışmaların ilk aşamasında, HCA/K kompozit parçacıkları sentezlenmiş ve sentezlenen bu parçacıkların yüzey morfolojileri ve kimyasal bağ yapılarının incelenmesi için sırasıyla FESEM ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise sentezlenen HCA/K parçacıkları sulu ortamdan Kongo kırmızısı boyar maddesinin gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon sürecinde, temas süresi, adsorban miktarı, pH, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık parametrelerinin HCA/K parçacıkların adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece kinetik modeli, adsorpsiyon dengesi ise Langmuir ve Freundlich izotermleri ile incelenmiş olup, pseudo ikinci derece kinetik model ile Freundlich izoterminin Kongo kırmızısı boyar maddesinin HCA/K kompozit üzerine adsorpsiyonunu en etkili şekilde açıkladığı görülmüştür. Sonuçlar, HCA/K kompozit parçacıklarının çevre atık sularından boyar madde gideriminde düşük maliyetli adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Problem Durumu

Türkiye'nin 2020 yılında yaklaşık olarak 104,8 milyon ton atık ürettiği bilinmektedir [1]. 2023 yılında ise bu miktarın artması öngörülmektedir. Bu atıklarının yaklaşık olarak 1,3 milyon tonunu ise sadece hurda cam atıkları oluşturmaktadır [2]. Bu atıkların da sadece %10'u geri dönüştürülmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde hurda cam atığının başta inşaat sektöründe çimento üretiminde [3], tuğla üretiminde [4], porselen yapımında [5] ve atık su filtrasyon sistemlerinde [6] kullanıldığı görülmüştür.

Günümüzde endüstrinin gelişmesi ile çevre atık sularına boyar madde salınımı artmakta ve bu durum canlı ekosistemleri üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Anyonik diazo boyar madde olan Kongo kırmızısı kağıt, plastik, deri, tekstil vb. birçok sektörde nihai ürünleri renklendirmek için

kullanılmaktadır. Kongo kırmızısı boyar maddesi içeren atık sular, bozunmasının zorluğu nedeniyle bir tür tehdit edici atık su olarak kabul edilmektedir. Ayrıca anaerobik koşullarda ayrışması sonucu benzidin gibi kanserojen ürünler oluşmaktadır [7].

Yapılan bu çalışmada hurda cam atığı kullanılarak kitosan esaslı kompozit malzemeler sentezlenmiş ve sentezlenen bu kompozitler çevre atık sularından Kongo kırmızısı boyar madde giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışma hem çevre atık sularının arıtımına hem de hurda cam atıklarının geri dönüşümüne alternatif bir çözüm sunması nedeniyle çevre kirliliğinin azalmasına ve önlenmesine katkı sağlayacak niteliktedir.

Yöntem

Hurda cam atığı içeren kitosan (HCA/K) kompozit malzemelerin sentez çalışmalarında kullanılan hurda cam atığı Denizli Cam Sanayii ve Ticaret AŞ'den temin edilmiştir. Temin edilen hurda camlar yıkama, kurutma, öğütme ön işlemi sonrasında elek sarsma cihazı kullanılarak boyutlarına ayrılmıştır. Glutaraldehit ile çapraz bağlama süreci sonunda elde edilen HCA/K kompozit malzemelerin yüzey morfolojileri Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca kimyasal bağ yapısının belirlenmesinde Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) kullanılmıştır.

Kongo kırmızısı boyar maddesinin çapraz bağlı HCA/K kompozit malzemeler üzerine adsorpsiyonu batch (kesikli) yöntemi ile termostatik çalkalayıcılı su banyosunda (Nuve ST 30) 130 rpm sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası Kongo kırmızı boyar maddesinin konsantrasyon değeri spektrofotometre (Hitachi High Technologies Corporation, Tokyo, Japonya) kullanılarak 297 nm de ölçülmüştür.

Adsorpsiyon çalışmalarında temas süresi (0-24 saat), çözelti pH'ı (4-9), adsorban miktarı (2-6 g/L), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (20-100 mg/L) ve sıcaklığın (25-45°C) Kongo kırmızısı boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece kinetik modeline, adsorpsiyon denge verilerinin ise Langmuir ve Freundlich izoterm modeline uyumluluğu araştırılmıştır. Tüm adsorpsiyon deneyleri 3 kez tekrarlanmış olup ortalama değerler sunulmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma sonucunda hurda cam atığı içeren kitosan (HCA/K) kompozit parçacıkları başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve FESEM görüntülerinde gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, sentezlenen HCA/K kompozitlerin sulu ortamdan boyar madde adsorplama özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla boyar madde olarak Kongo kırmızısı kullanılmış olup, Kongo kırmızısı adsorpsiyonuna etki eden parametreler (temas süresi, adsorban miktarı, pH, başlangıç boyar madde derişimi, sıcaklık vb.) incelenmiştir. Temas süresi arttıkça HCA/K kompozitlerinin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı 24 saatin sonunda ise dengeye geldiği gözlemlenmiştir. Çözelti pH değeri boyar madde moleküllerinin iyonizasyon derecesini ve çözünürlüğünü etkilediğinden adsorpsiyon olayı için

önemli parametrelerden biridir. Yapılan çalışmada da pH değeri hem HCA/K kompozit parçacıkların hem de Kongo kırmızısı boyar madde moleküllerini yüzey yükünü ve iyonlaşma derecesini etkilediğinden, adsorpsiyon sürecinin pH' ya oldukça bağımlı olduğu gözlemlenmiştir. Çözelti pH değerinin azalması ile HCA/K kompozit parçacıkların adsorpsiyon kapasitesi önemli derecede artış göstermiştir. Ayrıca başlangıç boyar madde derişiminin artması da ortamdaki konsantrasyon gradyanının itici gücündeki artış nedeniyle HCA/K kompozit parçacıkların adsorpsiyon kapasitesinde artışa neden olmuştur.

Adsorpsiyon kinetik verileri pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece kinetik modele uyarlanmış olup, adsorpsiyon sürecini en iyi tanımlayan kinetik modelin pseudo ikinci derece kinetik model olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, deneysel denge verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermleri kullanılarak analiz edilmiş ve adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermi ile oldukça uyumlu olduğu bulunmuştur. Freundlich adsorpsiyon izotermine göre, Kongo kırmızısı boyar madde adsorpsiyonun HCA/K kompozit parçacıkların heterojen yüzeyinde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır [8].

Çalışma sonuçları, atık sulardan Kongo kırmızısı boyar maddesinin uzaklaştırılması sürecinde HCA/K kompozit parçacıklarının ucuz ve etkili adsorban olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Hurda cam atığı, Kitosan, Kongo kırmızısı, Kompozit

Kaynakça

[1] Türkiye İstatistik Kurumu. Atık İstatistikleri, 2020. https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Atik-Istatistikleri-2020-37198, 2021 (Son erişim tarihi: 23 Aralık 2021).

[2] T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. https://csb.gov.tr, 2021 (Son erişim tarihi: 30 Temmuz 2021).

[3] G.S. Islam, M. Rahman, N. Kazi, Waste glass powder as partial replacement of cement for sustainable concrete practice, Int. J. Sustain. Built Environ. 6 (2017) 37-44. https://doi.org/10.1016/j.ijsbe.2016.10.005

[4] P. Ponce Pena, M.A. Gonzalez Lozano, A. Rodríguez Pulido, R.H. Lara Castro, Z.V. Quinones Jurado, J.C. Perez Medina, M.E. Poisot Vazquez, A. Villavicencio Torres, Effect of crushed glass cullet sizes on physical and mechanical properties of red clay bricks, Adv. Mater. Sci. Eng. (2016) 1-5. https://doi.org/10.1155/2016/2842969

[5] A.P. Luz, S. Ribeiro, Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures, Ceram. Int. 33 (2007) 761-765. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.01.001.

[6] L. Gill, C. Doran, D. Misstear, B. Sheahan, The use of recycled glass as a filter media for on-site wastewater treatment, Desalination Water Treat. 4 (2009) 198-205. https://doi.org/10.5004/dwt.2009.376

[7] Y. Zheng, B. Cheng, J. Fan, J. Yu, W. Ho, Review on nickel-based adsorption materials for Congo red. J. Hazard. Mater. 403 (2021) 123559. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123559

[8] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem. 57 (1906) 1100–1107.

CuO PARTİKÜLLERİNİN YEŞİL SENTEZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

Rıza Turgut Yaman, Bircan Haspulat Taymaz* & Handan Kamış

Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
bhaspulat@ktun.edu.tr

Özet

Fotokataliz atık su içinde bulunan organik boyar maddelerin gideriminde son zamanlarda sıklıkla tercih edilen bir ileri arıtım yöntemidir. Bu çalışmada, basit bir kimyasal çöktürme yöntemi ile aleovera ekstraktı ortamında CuO partikülleri sentezlenmiş ve atık su içinde bulunan organik boyar maddelerinin gideriminde fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen Bakır Oksit (CuO) partiküllerinin fotokatalitik performansı 1,0x10-5 M metilen mavisi (MM) ve 1,0x10-5 M rodamin B (RdB) boyaları model bileşik olarak kullanılarak hem UV hem de görünür ışık altında incelenmiştir. 0,6 mg/ml CuO varlığında 1,0x10-5 M MM boyası 90 dk sonunda UV ışık altında %89,1 ve görünür ışık altında ise %73,8 oranında renk giderimi sağlanmıştır. 1,0x10-5 M RdB boyasının rengi ise 0,6 mg/ml CuO varlığında UV ve görünür ışık altında sırasıyla %74,6 ve %49,4 oranında giderilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen CuO partikülleri atık suda bulunan organik boyar maddelerin giderilmesinde hem UV hem de görünür ışık altında aktifleşebilen bir fotokatalizör olarak umut vadetmektedir.

Problem Durumu

Metal ve metal oksitler katalitik aktivite, termal iletkenlik, optik, mekanik ve optoelektronik özellikleri gibi pek çok eşsiz özelliklere sahiptirler [1]. Bu eşsiz özellikleri ile atık su arıtımı, elektronik, biyomedikal, elektrokimyasal sensör gibi uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedirler [2-4]. Metal oksitleri sentezlemek için ıslak kimyasal proses, termal indirgenme, mikroemülsiyon teknikleri, mikroorganizmalar ya da bitki ekstraktı varlığında gerçekleşen biosentez yaklaşımları kullanılmaktadır [5-6]. Bu yöntemler arasında bitki ekstraktı varlığında sentezlenen metal oksitler biyouyumlu, sentez için toksik kimyasal gerekmemesi, düşük enerji ihtiyacı ve sürdürülebilir bir sentez yöntemi benimsendiğinden son zamanlarda oldukça dikkat çekmektedir. Metal oksitlerden biri olan CuO heterojen kataliz, elektrot malzemesi, gaz sensörleri, yarı iletken güneş hücresi gibi uygulamalarda dar bant boşluğuna sahip olması nedeniyle dikkat çekmektedir [7].

Tekstil endüstrisi kaynaklı atık sularda yüksek miktarda organik boyar maddeler bulunmaktadır. Organik boyar maddeler yüksek miktarda kanserojen ve toksik madde ihtiva ettiğinden dolayı hem memeliler hem de sucul canlılar için tehlike arz etmektedir ve alıcı ortama deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılması gerekmektedir. Organik boyar maddelerin arıtılmasında ileri oksidasyon proseslerinden biri olan fotokatalitik prosesler son zamanlarda tercih edilen en önemli arıtım yöntemlerinden biridir. Bu yöntem bir yarı iletkenin bant boşluğu ile uyumlu bir ışık ile uyarılmasıyla

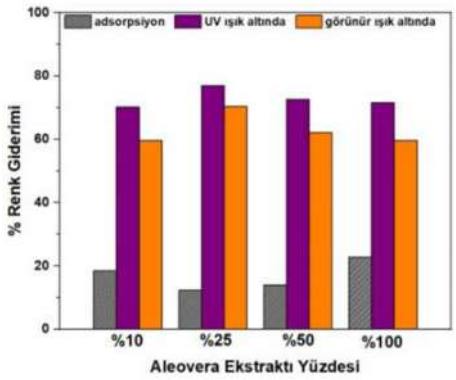
oluşan radikaller yardımıyla organik maddenin su, karbon dioksit ve zararsız minerallere dönüşmesini temel olan bir oksidasyon yöntemidir. Bu çalışmada yeşil sentez yöntemiyle sentezlenmiş olan CuO fotokatalizörü varlığında model bileşik olan MM ve RdB boyalarının UV ve görünür ışık altında renginin giderilmesi incelenmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada CuO fotokatalizörü aleovera ekstraktı varlığında yeşil sentez yaklaşımıyla kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Aleovera ekstratını elde etmek için öncelikle aleovera bitkisinin yaprağı taze bir şekilde kesilip saf su ile yıkanmıştır. Ardından jeli bir bıçak yardımı ile çıkarılmış ve 10 gr tartılıp 250 ml saf su içine ilave edilerek 80 °C'da 2 saat karıştırılmıştır. Oda sıcaklığına geldikten sonra bir filtre kâğıdı ile süzülüp buzdolabında saklanmıştır. CuO partiküllerini sentezlemek için bakır asetat, aleovera ekstraktının içine ilave edilip 6 saat boyunca 200 °C'da karıştırılmıştır. Elde edilen partiküller bir filtre kâğıdı ile süzülüp 300°C'da kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen CuO partiküllerinin fotokatalitik aktivitesine sentez ortamında bulunan aleovera ekstrakt oranının, reaksiyon sıcaklığının, reaksiyon süresinin ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Elde edilen partiküllerin karakterizasyonu için FTIR, SEM ve XRD analizleri kullanılmıştır. Fotokatalitik aktivesinin belirlenmesi için model bileşik olarak MM ve RdB boyalarının UV ve görünür ışık altında renk giderimi incelenmiştir. MM ve RdB boyalarının renk gideriminin belirlenmesinde UV görünür bölge absorsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. CuO partikülünün fotokatalitik aktivitesine katalizör miktarının, boya derişiminin, boya türünün etkisi incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen CuO partiküllerinin fotokatalitik performansına öncelikle sentez paremetrelerinin etkisi incelenmiştir. %10, %25, %50 ve %100 oranında aleovera ekstraktı varlığında sentezlenen CuO partiküllerinin fotokatalitik performansı 1,0x10-5 M MM boyasının renginin UV ve görünür ışık altında giderilmesi ile incelenmiştir. 90 dk sonunda UV ve görünür ışık altında sırasıyla %76,9 ve %70,3 oranında en yüksek renk gideriminin sağlandığı %25 (v/v) aleovera ekstraktı ortamı sentez ortamı olarak belirlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1: Sentez ortamında bulunan aleovera ekstrakt oranının CuO fotokatalizörünün fotokatalitik aktivitesine etkisi (1,0x10-5 M MM, 0,6 mg/ml, t= 90 dk)

Ekstrakt oranına karar verildikten sonra reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla 150, 200 ve 250°C'da sentezler gerçekleştirilmiştir. UV ışık altında 250°C'da sentezlenen partiküller daha yüksek performans sergilerken görünür ışıkta 200 °C'da sentezlenen CuO partikülleri daha yüksek performans sergilediğinden dolayı reaksiyon sıcaklığı olarak 200 °C belirlenmiştir. Reaksiyon süresi, kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi ise hem UV hem de görünür ışık altında en yüksek performansların elde edildiği şartlar belirlenmiştir. %25 aleovera ekstraktı varlığında 6 saat boyunca 200°C'da elde edilen partiküller yıkanıp süzüldükten 60 dk boyunca 300°C'da kalsinasyon işlemine tabi tutulan CuO hem UV hem de görünür bölgede yüksek performans sergilemiştir. Sentez parametreleri belirlendikten sonra optimum şartlarda sentezlenen fotokatalizörün fotokatalitik performansına fotokatalizör miktarının etkisi incelenmiştir. 90 dk sonunda 1,0x10-5 M MM boyasının 0,6 mg/ml CuO varlığında %89,1 oranında görünür ışık altında ise %73,8 oranında renk giderimi gerçekleştirilmiştir. Aynı şartlar altında 1,0x10-5 M RdB boyasının rengi ise 0,6 mg CuO partikülleri varlığında 90 dk sonunda UV ışık altında %74,6, görünür ışık altında %49,4 oranında giderilmiştir. Bütün bu bilgiler ışığında yeşil sentez ile basit bir şekilde sentezlenen CuO partikülleri MM boyasının renginin giderilmesinde hem UV hem de görünür ışık altında kullanılabilecek umut vadeden performans sergilediği belirlenmiştir.

Teşekkür: Bu çalışma Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (Proje No: 201016028) tarafından desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: fotokataliz, metal oksit, yeşil sentez,

Kaynakça

1. A. Rana, K. Yadav, S. Jagadevan, A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: mechanism, application and toxicity, J. Clean. Prod. 272, 2020 122880.
2. S. Abinaya, H.P. Kavitha, M. Prakash, A. Muthukrishnaraj, Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles and its applications: a review, Sustain. Chem. Pharm. 19, 2021, 100368.
3. A.K. Singh, J.K. Singh, An efficient use of waste PE for hydrophobic surface coating and its application on cotton fibers for oil-water separator, Prog. Org. Coating 131, 2019 301–310.
4. M. Pahlavan Noghabi, M.R. Parizadeh, M. Ghayour-Mobarhan, D. Taherzadeh, H.A. Hosseini, M. Darroudi, Green synthesis of silver nanoparticles and investigation of their colorimetric sensing and cytotoxicity effects, J. Mol. Struct. 1146, 2017, 499–503.
5. N. Sarwar, et al., Citric acid mediated green synthesis of copper nanoparticles using cinnamon bark extract and its multifaceted applications, J. Clean. Prod. 292, 2021, 125974.
6. M. Khairul Hanif Mohd Nazri, N. Sapawe, A short review on green synthesis of iron metal nanoparticles via plants extracts, Mater. Today Proc. 31, 2020, A48–A53.
7. B. Çimen, S. Şengül, M. Ergüt, A. Özer, Green synthesis and Characterization of CuO Nanoparticles: Teflon Blue AGLF and Methylen Blue Adsorption, Sinop Üniversiesi Fen Bilimleri Dergisi, 4, 1-20, 2019.

SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN BİYOKÜTLE TEMELLİ AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Ece İnan* & Başar Çağlar

Enerji Sistemleri Mühendisliği Izmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
eceinan@iyte.edu.tr

Özet

Yenilenebilir enerji kaynaklarının ve elektrikli araç kullanımının gün geçtikçe yaygınlaşmasıyla birlikte enerji depolama teknolojilerinin gelişimi de büyük önem kazanmaktadır. Yüksek güç yoğunlukları, hızlı şarj-deşarj oranları ve o uzun döngü ömürleri süperkapasitörleri farklı uygulama alanlarında batarya ve yakıt hücrelerine çok güçlü bir alternatif haline getirmiştir. Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılan aktif karbonun üretimi ağırlıklı olarak fosil kaynaklardan sağlanmaktadır. Hem düşük maliyetli hem de çevre dostu bir alternatif olarak biyokütle temelli aktif karbon üretimi çalışmaları yaygınlaşmıştır. Bu araştırma kapsamında kenevir sapından karbonizasyon ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile aktif karbon sentezi yapılmıştır. Aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon kimyasalı kullanımının elde edilen aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Aktivasyon kimyasalı olarak Potasyum Hidroksit (KOH) kullanılmış olup; 1/1,2/1,3/1 ve 4/1 KOH/aktif karbon oranlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının ve parçacık boyutunun etkisini incelemek üzere ise 700,800 ve 900 °C olmak üzere üç farklı sıcaklığın her biri için 250 ve 500 μm olarak boyutlandırılmış hammaddelere aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Farklı koşullarda üretilen aktif karbonların karakterizasyonları BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı, SEM, XPS ve RAMAN gibi analiz yöntemleri ile yapılacak ve optimum üretim koşulları belirlenecektir.

Problem Durumu

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artması ve elektrikli taşıtların gelişimi ile enerji depolama sistemleri giderek daha önemli hale gelmektedir. Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj ve deşarj oranları ve uzun ömürleri nedeniyle enerji depolama sistemleri için yaygın araştırılan bir seçenek haline gelmiştir [1,2]. Süperkapasitörlerin ana bileşeni olan elektrot malzemesi, yüksek yüzey alanına, düşük yoğunluğa ve kimyasal stabiliteye sahip olmalıdır. Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliği nedeniyle ideal bir elektrot malzemesidir, ancak üretimi genellikle yenilenemeyen kaynaklardan sağlanmaktadır. Son zamanlarda araştırmalar, aktive edilmiş karbon için potansiyel bir kaynak olarak biyokütle malzemelerine yönelmiştir. Kenevir bitkisi, hızlı büyüme hızı, düşük bakım gereksinimi ve çevre dostu yapısı nedeniyle birçok endüstriyel uygulama için potansiyel bir kaynak olarak kabul edilmektedir [3]. Biyokütleden aktif karbon eldesi karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere temel iki aşamada gerçekleşmektedir. Aktivasyon işlemi ise fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleştirilebilmektedir. Literatürde; farklı aktivasyon türü, aktivasyon sıcaklığı, kullanılan aktivasyon kimyasalı aktivasyon kimyasalı/karbon kullanım oranı gibi çeşitli parametrelerin üretilen aktif karbonun elektrokimyasal özelliklerine etkilerinin araştırıldığı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada

ise hammadde olarak kenevir sapı kullanılmış ve yapılan çalışmalarda daha yüksek özellikli aktif karbon üretilebildiği gözlendiği için Potasyum Hidroksit (KOH) kullanılarak kimyasal aktivasyon tercih edilmiştir. Üç farklı aktivasyon sıcaklığı, dört farklı KOH/karbon oranı ve iki farklı parçacık boyutunda hammadde için karbonizasyon ve aktivasyon işlemi yapılarak süperkapasitörde elektrot malzemesi olarak kullanılacak aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi araştırılacaktır.

Yöntem

Yüzeyindeki toz ve kirleri arındırmak amacıyla kenevir sapları saf su ile birkaç kez yıkanıp 80 °C'lik etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan numune, bıçaklı bir öğütücü yardımı ile öğütülmüş ve 500 µm gözenek açıklığına sahip elekte elenerek homojen boyut dağılımı sağlanmıştır. Hazırlanan biyokütle numunesi ilk olarak, kuvars küvete konularak kuvars cam reaktöre alınmış ve tüp fırın içerisinde 60 dk süreyle 450 °C'de ön karbonizasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Bu işlem sırasında sistemden sürekli 150 mL/dk akış hızında azot gazı geçirilmiş ve fırın 10 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmıştır. Ön karbonizasyon işleminin sonrasında ikinci aşama olan aktivasyon işlemine geçilmiştir. Karbonizasyon işleminde olduğu gibi aktivasyon işlemi de kuvars reaktörün içerisinde kuvartz küvetlerde ve sürekli 150 mL/dk azot gaz akışı altında yapılmıştır. Aktivasyon kimyasalı olarak Potasyum Hidroksit (KOH) kullanılmıştır. Elde edilen karbon malzeme, 60 dk süreyle üç farklı sıcaklıkta (700, 800 ve 900 °C) ve dört farklı KOH/karbon oranıyla (4:1, 3:1, 2:1, 1:1) aktive edilerek sıcaklık ve KOH kullanım oranının elde edilen aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Her bir koşulda elde edilen ürünlerin, yüzey alanı ve gözenek dağılımı, yüzey morfolojisi, grafitik yapısı ve yüzeyindeki fonksiyonel grupları incelemek üzere BET, SEM, XPS ve RAMAN gibi karakterizasyonları yapılacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Literatürdeki çalışmalardan bilindiği üzere aktivasyon kimyasalının kullanım miktarının ve aktivasyon sıcaklığının elde edilen karbonun gözeneklilik yapısı, yüzey alanı, grafitik yapısı ve ıslanırlık gibi önemli yapısal özelliklerine büyük bir etkisi vardır. Gözenek dağılımı ve özgül yüzey alanının aktif karbon bazlı elektrotların performansını önemli ölçüde etkilediği düşünülmektedir. Bir malzemenin gözenekli yapısı içerisindeki mikro ve küçük mezo gözenekler geniş bir yüzey alanı ve iyon adsorpsiyon alanı sağlayarak süperkapasitörün elektrokimyasal performansını artırırken, makro gözenekler ve büyük mezo gözenekler iyon taşınımını kolaylaştırarak yüksek bir kapasite ve güç yoğunluğu sağlarlar. Yapılan çalışmalar, mikro, mezo ve makro gözeneklilik dağılımı iyi bir dengeye sahip olan malzemelerin daha fazla iyon yol kanalı oluşturabileceğini ve bu durumun difüzyonu kolaylaştırarak iyon depolamaya katkı sağlayabileceğini göstermektedir. Kullanılan aktivasyon kimyasalı miktarının gözenek dağılımına etkisinin yüksek olduğu bilinmektedir. Sun vd. çalışmalarında, aktivasyon kimyasalı miktarının aktif karbonun elektrokimyasal özelliklerine etkisini incelemek amacıyla değişen KOH/karbon oranlarında kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirmişler ve 5/1 oranında ihtiyaç duyulan miktarın üzerinde KOH kullanılması gözeneklerin tıkanmasına neden olmuştur. 3/1 oranındaysa gözenek dağılımının düzenli olması süperkapasitörün yüksek elektrokimyasal performans vermesini sağlamıştır [4]. Bu çalışma optimum koşulların bulunmasının gerekliliğini göstermektedir. Yapacağımız çalışmada 3/1 ve 4/1 oranlarında yüksek özellikli aktif karbon üretiminin gerçekleşeceği tahmin

edilmektedir. Aktif karbon malzemenin ıslanırlığı (wettability), elektrotların yük depolama kapasitesini etkileyen önemli parametrelerden bir diğeridir. Bir malzemenin ıslanırlığı, sıvının (su veya çözücü) katı yüzeyinden ne kadar hızlı sızacağını belirleyen yüzey özelliğidir ve iyonların mikro gözenekler aracılığıyla taşınmasını kolaylaştırarak elektrokimyasal kapasiteyi artırır [5]. Karbon malzemenin yüzeyinde bulunan Azot (N) ve Oksijen (O) gibi hetero-atomların karbon malzemenin ıslanırlık ve kararlılık gibi özelliklerini geliştirdiği bilinmektedir [6]. Bu nedenle, sentezlenen aktif karbon yüzeyinin karakterize edilmesi, kullanılacağı süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarına etkisini yorumlayabilmek adına oldukça önemlidir. Li vd. oksijen fonksiyonel grupların aktif karbonun elektrokimyasal özelliklerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında, oksijen oranının %6'dan %9.75'e artmasıyla önemli bir parametre olan spesifik kapasitansın %16.4 oranında arttığını gözlemlemişlerdir [7]. Bir başka çalışmada ise, Yang vd. yaptıkları çalışmada, aktivasyon işlemini 650 °C ile 850 °C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirmiş ve sıcaklık artışı ile oksijen ve nitrojen miktarının da arttığını gözlemlemişlerdir [8]. Aktivasyon işleminin yüzeyde bulunabilecek fonksiyonel gruplara etkisini gözlemleyebilmek amacıyla XPS analizi yapılacaktır. Mevcut çalışmalar, biyokütle temelli aktif karbon sentezinde optimum aktivasyon koşullarının bulunmasının büyük bir önem taşıdığını göstermektedir. Yapacağımız çalışmada Oksijen ve Nitrojen miktarının ve dolayısıyla ıslanırlığın 800 °C ve 900 °C'de yüksek olması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, Aktif Karbon, Biyokütle

Kaynakça

[1] J. Zhang *et al.*,"Carbon science in 2016:Status,challenges and perspectives," *Carbon*,vol. 98. Elsevier Ltd,pp. 708–732,2016. doi: 10.1016/j.carbon.2015.11.060.

[2] S. Huang,X. Zhu,S. Sarkar,and Y. Zhao, "Challenges and opportunities for supercapacitors,"*APL Mater*,vol. 7,no. 10,Oct. 2019,doi: 10.1063/1.5116146.

[3] P. Ranalli and G. Venturi,"Hemp as a raw material for industrial applications," Kluwer Academic Publishers,2004.

[4] W. Sun, S. M. Lipka, C. Swartz,D. Williams, and F. Yang,"Hemp-derived activated carbons for supercapacitors," *Carbon N Y*,vol. 103,pp. 181–192,Jul. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.02.090.

[5] K. Dujearic-Stephane *et al.*,"The effect of modifications of activated carbon materials on the capacitive performance:surface, microstructure, and wettability,"*Journal of Composites Science*, vol. 5, no. 3. MDPI AG, 2021. doi: 10.3390/jcs5030066.

[6] L. Luo *et al.*,"A review on biomass-derived activated carbon as electrode materials for energy storage supercapacitors,"*Journal of Energy Storage*,vol. 55. Elsevier Ltd,Nov. 30, 2022. doi: 10.1016/j.est.2022.105839.

[7] X. R. Li *et al.*,"Effect of the oxygen functional groups of activated carbon on its electrochemical performance for supercapacitors," *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*,vol. 35, no. 3,pp. 232–243, May 2020,doi: 10.1016/S1872-5805(20)60487-5.

[8] B. Yang *et al.*, "Simple and green fabrication of a biomass-derived N and O self-doped hierarchical porous carbon via a self-activation route for supercapacitor application," *Carbon Letters*, vol. 30, no. 6, pp. 709–719, Dec. 2020, doi: 10.1007/s42823-020-00143-z.

ATIK ELMA VE PORTAKAL KABUKLARININ ÇEVRE DOSTU ALTERNATİF DERİ BENZERİ MALZEME ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bürge Köse, Deniz Uygunöz*, Emek Möröydor Derun & Nurcan Tuğrul

Kimya Mühendisliği Yıldız Teknik Üniversitesi
duygunoz@yildiz.edu.tr

Özet

Günlük hayatta çokça kullandığımız bir malzeme türü olan deri, günümüze kadar geleneksel hayvan derisi ve plastik bazlı sentetik deri olarak iki şekilde karşımıza çıkmıştır. Çevresel boyutlarıyla inceleyecek olursak ne geleneksel hayvan derisinin üretim süreci [1,2] ne de sentetik deri olarak adlandırdığımız poliüretan ve polivinil klorür bazlı plastik derilerin üretiminden tüketimine, hatta tüketim sonu seçenekleri sürdürülebilirdir [3,4]. Etik boyutta ise, değişen tüketici anlayışına paralel olarak, bir malzemenin hayvansal ürün içermesi, hayvan hakları ve refahı açısından kabul edilemez bir durumdur [5]. Bu sebeplerle, fosil yakıtlardan üretilen hayvansal kaynaklı polimerler yerine, biyojenik ve tamamen biyolojik olarak parçalanabilen, herhangi bir zararlı bileşen içermeyen polimerlerin üretimini amaçlayan çok daha sürdürülebilir yeni alternatifler üzerine çalışılmaktadır [6]. Bu çalışmada, sentetik plastik kullanılmadan ve tamamı yeşil bileşenler ve çözücüler ile üretilen alternatif deri benzeri malzeme üretimi gerçekleştirmek üzere çalışmalar yapılmıştır. Üretim amacıyla, gerilme mukavemetini arttıracak yüksek selüloz içeriğine sahip portakal ve elma kabuğu, toksik özellik göstermeyen, düşük maliyetli gliserol ve sodyum aljinat, antibakteriyel etki için limon ve vişne esansiyel yağı kullanılmıştır. İnce film çözeltisinin tane boyutu, çözeltinin karıştırma sıcaklığı, hızı ve süresi ile meyve kabuğu/ plastikleştirici/ esansiyel yağ oranının üretilecek malzemeye etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

Problem Durumu

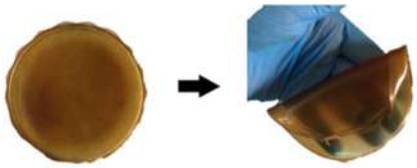
Hem çevresel hem de etik sebepler doğrultusunda geleneksel ve sentetik derinin yerine geçebilecek yeni alternatifler aranmaktadır. Yapılan araştırmalarda, pazara dahil olmaya çalışan deri alternatiflerinin mekanik özelliklerinin, şu an için sentetik derilerle yarışabilse de hayvan derisiyle yarışacak kadar dayanıklı olmadığı, deri ile benzer su emme özellikleri gösterdiği, ancak mekanik ve eğilme mukavemetlerinin yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Piyasaya sürülen deriler, meyve derisi adı altında hala sentetik bazlı olup içeriklerindeki polyester ve poliüretan nedeniyle sürdürülebilirlikte istenilen boyutlara ulaşamamıştır [6].

Bir diğer problem başlığı ise tarım ve gıda kaynaklarının her geçen gün azaldığı dünyamızda gıda güvenliği ve atık yönetimidir. Her yıl dünya çapında 1,3 milyar ton yiyecek atılmaktadır. Bu miktar, tüm gıda üretiminin yaklaşık üçte birine, tüketim için üretilen tüm meyvelerin %45'ine, dünyanın tarım arazisinin %30'una ve tüm sera gazlarının %10'una eşittir. Daha önce yapılan çalışmalarda, gıda atıklarının yeniden kullanımı ve geri kazanılması yönünde birçok seçenek oluşturulmaya çalışılsa da

çevresel, ekonomik ve toplumsal alanlarda daha sürdürülebilir yöntemlerin tasarımı yönünde zorluklar oluşmaktadır [7]. Çalışma kapsamında gıda israfından kaynaklanan çevresel etkileri, daha sürdürülebilir bir alternatife dönüştürebilmek için meyve atıklarını kullanarak düşük karbon ayak izine ve yaşam sonunda biyobozunurluğa sahip yenilenebilir alternatif bir deri üretimi hedeflenmektedir. Ülkemizde de çokça üretilen ve tüketilen elma ve portakal kabuklarının kullanılabilir bir nihai ürüne dönüşümü ile hem gıda atıklarının yönetiminden döngüsel ekonomiye katkı sağlanacak hem de gıda güvenliğinin iyileştirilmesi yönünde yeni bir adım atılacaktır.

Yöntem

Biyoplastik esaslı deri üretimi için portakal ve elma kabuğu, gliserol ve sodyum aljinat kullanılmıştır. Portakal ve elma kabukları kurutulmuş, ardından farklı meyve/plastikleştirici/esansiyel yağ oranları denenerek elde edilen optimum parametrelerde çalışılmıştır. Kurutulan meyve atıkları 180 μm'lik elekten geçirilmiştir. 2.4 g meyve atığı, 2.5 g sodyum aljinat, 8.5 ml gliserin ve 1.2 ml limon esansiyel yağı 100 ml su içerisinde çözündürülmüştür. Isıtıcılı manyetik karıştırıcıda 60, 65, 70, 75, 80 ve 85℃ sıcaklık ve 300, 350, 400 rpm karıştırma hızlarında denemeler yapılmış ve 80℃ sıcaklık ve 400 rpm karıştırma hızında optimum sonuçlar elde edilmiştir. Ardından, çözeltiler homojen bir karışım elde etmek amacıyla 30 dakika sonikasyon işlemine tabii tutulmuştur. Son aşamada elde edilen homojen çözelti 24-36 saat süre ve 40-70℃sıcaklık aralıklarında etüvde kurutulmuş, 30 saat ve 60℃ sıcaklık optimum değerleri elde edilmiştir. Üretilen deri benzeri malzeme örneği Şekil 1.' de verilmiştir.



Şekil 1. Deri benzeri malzeme örneği

Üretilen bu alternatif deri benzeri malzemeden prototip olarak cüzdan dikilmiştir.

Şekil 2. Deri benzeri malzemeden üretilen cüzdan örneği

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yüzyıllardır geniş bir kullanım alanına sahip olan geleneksel deri ve geleneksel derinin yerine kullanılmak amacıyla tasarlanan sentetik derilerin üretim prosesleri ve ayrıca sentetik derilerin kullanım

ömürleri sonunda biyolojik olarak parçalanamamaları nedenleriyle, çevre açısından büyük tehditler oluşturmaktadırlar. Son yıllarda, fosil yakıtlardan üretilen ve hayvansal kaynaklı polimerler yerine, doğada kendiliğinden parçalanabilen ve herhangi bir zararlı bileşen içermeyen polimerlerin üretimini amaçlayan alternatifler üzerine çalışılmaktadır. Deri üretiminde dikkat çeken bir diğer seçenek ise bitki bazlı deri üretimi çalışmalarıdır. Fakat üretilen bu deri benzeri malzemeler polyester ve poliüretan gibi plastik bazlı maddeler içermektedir. Bu çalışmada, doğada yok olmayan plastik kullanılmayan ve tamamen yeşil bileşenlerden oluşan alternatif deri benzeri bir malzeme üretimi hedeflenmektedir. Çevre için toksik etkiye sebep olabilecek kimyasal kullanımı yerine yeşil çözücüler yardımı ile oluşturulan basitçe ilerleyebilecek bir proses ile hem işlem süresi kısalacak hem maliyetler düşecek hem de zararlı çevresel etkiler azalacaktır. Biyoplastik esaslı deri üretimi için öncelikle, yüksek selüloz içeriğine sahip portakal ve elma kabuğu kullanılacaktır. Plastikleştirici olarak, toksik özellik göstermeyen, düşük maliyetli gliserol ve sodyum aljinat bir arada kullanılacaktır. Limon ve vişne esansiyel yağları ile de üretilecek olan malzemenin, antibakteriyel aktivitesinin arttırılması ve dayanımın kuvvetlendirilmesi beklenmektedir. Ayrıca malzemenin yüksek mekanik ve su buharı bariyeri özellikleri göstermesi ve işlenebilecek ölçüde elastikiyete ve çekme mukavemetine sahip olması hedeflenmektedir. Böylelikle geleneksel ve sentetik derilere alternatif olarak tamamen meyve atığı esaslı ve yeşil kimya mühendisliği ilkelerine uygun olarak hazırlanmış bir alternatif malzeme üretilmesi amaçlanmıştır. Bu üretimin gerçekleştirilmesi durumunda üretilen malzemenin çeşitli karakterizasyon ve mukavemet analizleri yapılacak, sonuçlar doğrultusunda gerekirse ilave çalışmalar yapılıp laboratuvar ölçekli prototip ürün geliştirilecektir.

Anahtar Kelimeler: Atık meyve, biyobozunur, deri malzeme, sürdürülebilir, vegan deri

Kaynakça

[1] China, C. R., Maguta, M. M., Nyandoro, S. S., Hilonga, A., Kanth, S. V., & Njau, K. N., 2020. Alternative tanning technologies and their suitability in curbing environmental pollution from the leather industry: A comprehensive review. Chemosphere, 254,126804. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126804

[2] García, C., & Prieto, M. A., 2019. Bacterial cellulose as a potential bioleather substitute for the footwear industry. Microbial Biotechnology, 12:4:582–585. https://doi.org/10.1111/1751-7915.13306

[3] Nanda, S., Patra, B. R., Patel, R., Bakos, J., & Dalai, A. K., 2022. Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: a review. Environmental Chemistry Letters, 20:1:379–395. https://doi.org/10.1007/s10311-021-01334-4

[4] Spinnewijn, O., & Wösten, H. Innovative Leather Alternatives: A Short-Lived Trend or the Future of Fashion?

[5] Choi, Y. H., & Lee, K. H., 2021. Ethical consumers' awareness of vegan materials: Focused on fake fur and fake leather. Sustainability, 13:1:1–16. https://doi.org/10.3390/su13010436

[6] Meyer, M., Dietrich, S., Schulz, H., & Mondschein, A., 2021. Comparison of the technical performance of leather, artificial leather, and trendy alternatives. Coatings, 11:2:1–15. https://doi.org/10.3390/coatings11020226

[7] Facchini, F., Silvestri, B., Digiesi, S., & Lucchese, A., 2023. Agri-food loss and waste management: Win-win strategies for edible discarded fruits and vegetables sustainable reuse. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 83. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.103235

ULTRASES TEKNOLOJİSİ İLE YIKANAN KURU KAYISILARDA SO_2 GİDERİMİ

Emre Yiğit*, Hüseyin Karakurt & Ahmet Baysar

Kimya Mühendisliği Inönü Üniversitesi
emre.yigit@inonu.edu.tr

Özet

Kuru kayısı (Hacıhaliloğlu) üretiminde yüksek miktarlarda kullanılan kükürt, ihracat sürecinde çeşitli sorunlara yol açmaktadır. Bu çalışmada mevcut SO_2 giderim yöntemlerine alternatif olarak sıvı difüzyon hızını artıran çevreci ve sürdürülebilir ultrases teknolojisi ile desteklenen yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama sonrası kayısının tekstürel özelliği ve nem oranı göz önünde tutularak geleneksel yıkama süreleri ve farklı su sıcaklıklarında Daldırarak Yıkama Yöntemi (DY) ve Ultrases Destekli Daldırarak Yıkama Yöntemi (USDY) ile kuru kayısıdan suya difüze olan *SO2* derişimleri belirlenmiştir. USDY işlemi, DY ile kıyaslandığında yaklaşık 2.3 kat daha fazla (438±21 ppm, *20℃*, 4 dakika) SO_2 giderim sağladığı belirlenmiştir. USDY ile kayısıların ihracat için izin verilen SO_2 derişimine kadar giderim yapılabileceğinin mümkün olduğu görülmüştür. Yıkama sonrasında uygun nem oranında bulunması (%23.17±0.16) ise tekrar kurutma işlemine gereksinim olmadığını göstermiştir. Enerji verimliliği dikkate alınarak, kavitasyon etkisi ile su sıcaklığının artacağı göz önünde bulundurulup; *20-25℃*'de ve difüzyon hızındaki artışın durağanlaşmaya başladığı; 3-4 dakikalık yıkama süresinin uygun *SO2* giderim işlemi olabileceği sonucuna varılmıştır.

Problem Durumu

Türkiye dünya kayısı üretiminde %19.74'lük pay ile 1. sırada yer almaktadır [1], kuru kayısı üretiminin ise yaklaşık %75'ini karşılamaktadır [2]. Kayısıların kurutulması genel olarak güneşte kurutma ve kükürtleme ile kurutma yöntemlerini kapsamaktadır. Toplam kurutma işlemlerinin %80'ini kükürtleme ile kurutma oluşturmaktadır. Bu yöntemde elementer olarak yakılan kükürt, SO_2 formuna geçmektedir ve kayısıda bulunan suya absorbe olarak H_2SO_3'e dönüşmektedir [3]. Kükürt kayısıya bakteri ve küflerin gelişimini önleyen seçici antimikrobiyal bir özellik katmaktadır [4]. Buna ek olarak meyvenin tekstür, renk ve karakteristik tadının korunmasına da katkı sağlamaktadır [3].

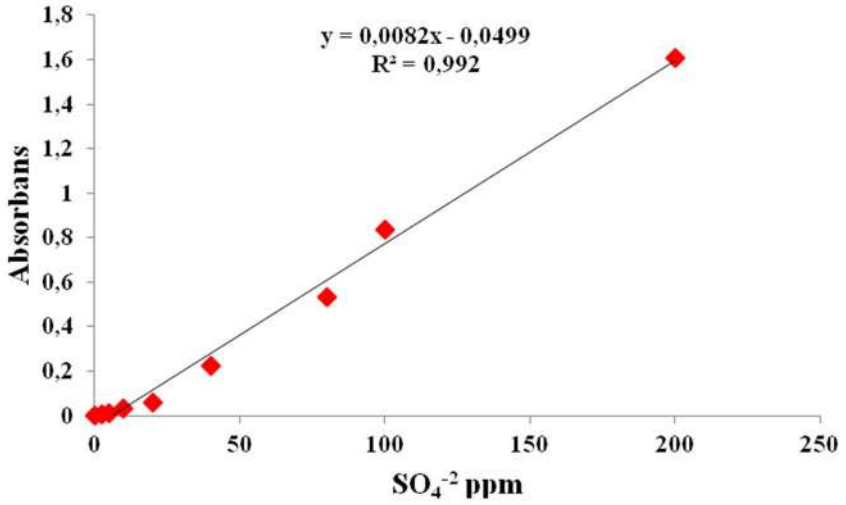
Literatürde [5] optimum kükürtleme işlemleri ile yasal SO_2 derişimini aşmayan çalışmalar mevcuttur fakat kayısı üreticilerinin, ticari nedenlerden dolayı, uzun süreli depolanması amacıyla, tekrarlı kükürtleme işlemleri yapmaları sonucunda izin verilen SO_2 derişiminin (Avrupa; 2000 ppm, Amerika; 2500 ppm) [6,7] çok üzerine çıkıldığı tespit edilmektedir. Kükürtleme sonrasında ise ihracat edilecek kayısıların *SO2* derişiminin düşürülmesi için sıcak hava ile kurutma [8] veya H_2O_2 ile yıkama işlemlerine gereksinim duyulmaktadır [2]. Fakat H_2O_2'in bazı besin değerlerinde %60 oranında kayıplar oluşturması sonucu kullanımından vazgeçilmesi ve yeni kükürt giderme yöntemlerinin araştırılması önerilmektedir [9].

Yöntem

Ultrases teknolojisi; gıdaların besin ögelerini önemli ölçüde koruyan ve mikrobiyal güvenirliği sağlayan, termal olmayan, güçlü ultrases dalgalarını yayarak kirleticileri temizleyen etkili yıkama yöntemlerinden birisidir [10,11]. Sıvı sistemlerde gerçekleştirilen ultrases teknolojisi, çok hızlı şekilde devam eden sıkışma ve dalga salınımlarının görüldüğü kavitasyona neden olmaktadır [12]. Kavitasyon ile oluşan türbülans etkinin sonucunda ise katı-sıvı arasındaki kütle transfer hızını artırdığı bilinmektedir [13].

Kuru kayısıların tüketime hazırlanması süreçlerinden biri olan yıkama işlemlerinde yumuşatma havuzları bulunmaktadır. Bu çalışmada SO_2'in giderim miktarlarını kıyaslamak amacıyla yumuşatma havuzunu temsil eden beherde Daldırarak Yıkama Yöntemi (DY) ve laboratuvar ölçekli ultrases banyosunda Ultrases Destekli Daldırarak Yıkama Yöntemi (USDY, 35 kHz) ile kuru kayısılar yıkanmıştır.

Birim zamanda kuru kayısıdan suya difüze olan *H2SO3*'ü hazırda bekletilen *H2O2* ile *SO4-2*'a yükseltgenmesi sağlanmıştır. SO_4^{-2} derişimi Breitlauch ve Cheng [14], tarafından önerilen türbidimetrik yöntem ile belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi (Şekil 1.) için K_2SO_4 kullanılarak farklı SO_4^{-2} derişimlerindeki çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler *BaCI2* ile tepkimeye girmesi ile oluşan $BaSO_4$'in 420 nm'de UV-VIS spektrofotometrede absorbans değerleri belirlenmiştir.



Şekil 1. SO_4^{-2} derişiminin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi [14]

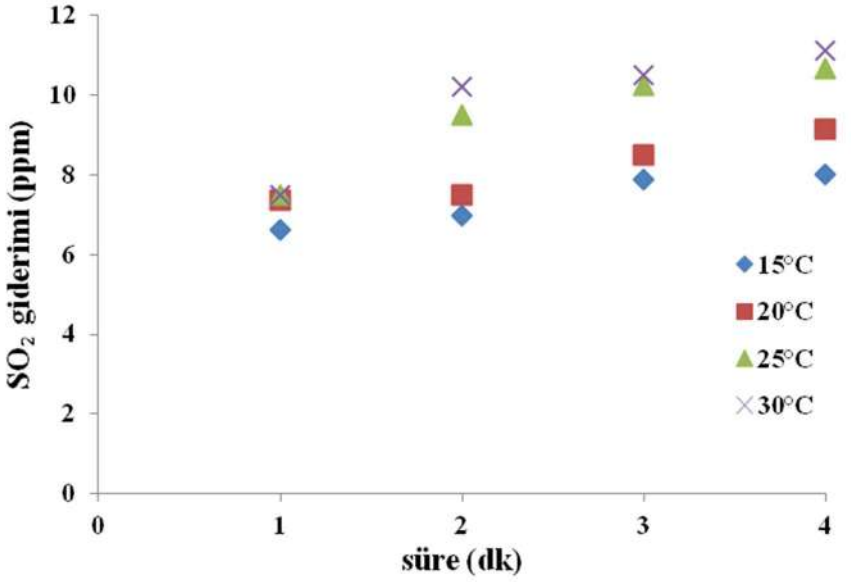
Kuru kayısıların *SO2* derişimleri, TSE 485 [6] yöntemi ile yıkama öncesi 2668±*97* ppm bulundu. Bu örnekler DY ve USDY işlemleri sonrasında sırasıyla 191±12 ppm, 438±21 ppm SO_2 giderimin gerçekleştiği belirlendi.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

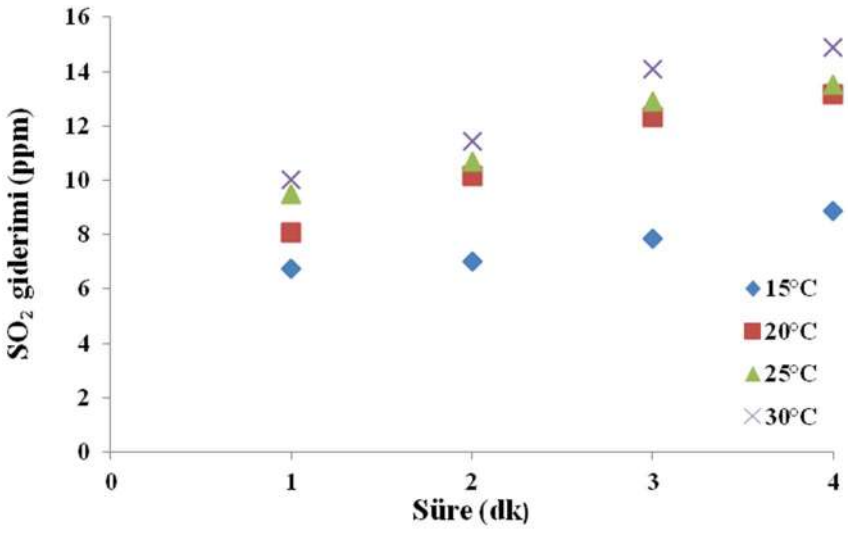
Yıkama işlemi ile su fazına geçen SO_2 derişimleri ise Türbidimetrik Yöntem [14] ile belirlendi ve bu sonuçlar ise SO_2'in difüzyon miktarı olarak değerlendirildi. Yapılan yıkama işlemleri sonucunda kuru

kayısı üzerinden ve suda yapılan analizlerle, SO_2 giderimi ve difüzyon miktarlarının birbirlerine yakın değerlerde olması beklendi.

20℃'de yapılan çalışmalar için, DY'de %7.17±0.46, USDY'de ise %16.43±*0*.81 oranında SO_2'in giderildiği TSE 485 yöntemi ile belirlenmiştir. Benzer şekilde DY'de %6.84 oranında SO_2'in suya difüze olduğu Türbidimetrik Yöntem ile belirlenmiştir, böylelikle giderilen ve difüze olan derişimler birbiri ile teyit edilebilmiştir. Fakat USDY sonrasında difüze olan SO_2 derişimi (Şekil 3), kayısı üzerinden giderilen derşime kıyasla daha az bulunmuştur. Bunun nedenini ultrases dalgalarının; sulu ortamda N_2,H_2 ve CH_4 gibi gazları başka radikallere dönüştürebilecek etkisinden [15] ve desorpsiyon hızını artırdığından, SO_2'nin çözelti ortamından uzaklaşabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [16].



Şekil 2. DY ile farklı sıcaklık koşullarında zaman ile SO_2 giderimi



Şekil 3. USDY ile farklı sıcaklık koşullarında zaman ile SO_2 giderimi

Sıcaklığın artması ile SO_2 difüzyon hızının arttığı belirlenmiştir. Kayısıların besin ve tekstürel özellikleri dikkate alınarak, yıkama işlemlerinin *20-25℃*'de yapılması uygun görülmüştür. Etkin SO_2 giderimi sağlayan USDY'de açığa çıkan kavitasyon olayının sıcaklık değerini bir miktar artacağı için sıcaklık kontrollünün sağlanması gerekebilmektedir. 4 dakika USDY ile suya difüze olan SO_2'nin tekrar kayısıya adsorbe olmaması için 30 saniye süresince taze su ile durulanması uygun görülmüştür. Bu yıkama işlemi ile kuru kayısıların başlangıç nem oranları %17.37±0.13'den %23.17±0.16'ya yükseldiği DFA nem cihazı ile belirlenmiştir [17]. Böylelikle USDY ile ilave kurutma işlemine gerek duyulmayan, SO_2 giderimi için ek kimyasalın kullanılmadığı, çevreci, sürdürülebilir ve etkin temizlik sağlayan alternatif bir yıkama çeşidi olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kuru kayısı, yıkama, SO_2 giderimi, ultrases teknolojisi

Kaynakça

[6] TSE 485 Kuru Kayısı, 1992.

[7] AOAC International Official methods 990.28 Sulfites in foods, 2000.

[8] Özkan, M., Cemeroğlu, B. (2002). Desulphiting dried apricots by exposure to hot air flow. J. Sci. Food Agric. 82, 1823-1828.

[9] Yılmaz, U. (2015). Kükürtlenerek kurutulmuş bazı kayısı çeşitlerinde SO2'nin giderilmesinde H202 kullanımının, kayısının polifenol içeriğine ve antioksidan kapasitesine etkisinin belirlenmesi. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

[10] Ay, İ., Anaç, N. (2002). Ultrasonik yöntemle parça temizleme. Balıkesir Üniversitesi, IV. Mühendislik-Mimarlık Sempozyumu. 229-241.

[11] Ulusoy, K., Karakaya, M. (2011). Gıda endüstrisinde ultrasonik ses dalgalarının kullanımı. Gıda. 36(2), 113-120.

[12] Yüksel, F. (2013). Gıda teknolojisinde ultrases uygulamaları. Electronic Journal of Food Technologies, 8(2), 29-38.

[13] Jiang, Q., Zhang, M., Xu, B. (2020). Application of ultrasonic technology in postharvested fruits and vegetables storage: A review. Ultrasonics- Sonochemistry 69: 105261.

[14] Breitlauch, K. S., Cheng, C. Y. (1982). Turbidimetric determination of sulfates in aqueous samples. Proceeding of the Pennsylvania Academy of Science 56:184-186.

[15] Cravotto, G., Cintas, P. (2005). Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitational chemistry from academia to innovative and large-scale applications. Chem. Soc. Rev., 35, 180-196.

[16] Juanqin, X. U. E., Ling'ai, M. E. N. G., Binbin, S. H. E. N., Shiyi, D. U., & Xinzhe, L. A. N. (2007). Study on desorbing sulfur dioxide from citrate solution by ultrasonification. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *15*(4), 486-491.

[17] Haff, R. P., Young, R. (2012). A redesigned DFA moisture meter. Applied Engineering in Agriculture, 28(2): 221-223.

DOĞU ÇINARI (PLATANUS ORİENTALİS) AĞAÇ KABUĞUNUN EKSTRAKSİYONUNDA ULTRASES TEKNOLOJİSİNİN KULLANIMI

Emre Yiğit*, Hüseyin Karakurt & Ahmet Baysar

Kimya Mühendisliği Inönü Üniversitesi
emre.yigit@inonu.edu.tr

Özet

Ülkemizde yaygın olarak yetişen ve fenolik madde içeriği yüksek olan doğu çınarı ağacının kabuk kısmından elde edilen tozlar karıştırma olmaksızın (E), sadece mekanik karıştırma kullanılarak (ME), sadece ultrases teknolojisi desteği kullanılarak (UDE) ve ultrases teknolojisi destekli mekanik karıştırma kullanılarak (UDME) dört farklı yöntem ile ekstrakte edilmiştir. Elde edilen eksraktların toplam fenolik madde içeriği (TFİ) Folin-Ciocalteu yöntemiyle gallik asit eşdeğeri (GAE) cinsinden hesaplanmıştır. UDME, UDE, ME ve E için TFİ sırasıyla 268.78, 188.22, 111.56 ve 53.22 mg GAE/L olarak ölçülmüştür. Bu yöntemler arasında UDME ile üç farklı tane boyutunda (1.0-0.6 mm, 0.6-0.075 mm ve <0.075 mm) ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Tane boyutu küçüldükçe elde edilen ekstrakların TFİ derişimlerinin arttığı (69.89, 74.89 ve 268.78 mg GAE/L) belirlenmiştir. Tane boyutu 75 µm'nin altında olan çınar kabuğu tozlarının UDME kullanılarak yapılan ekstraksiyon işleminde zamana göre TFİ değişimi incelenmiştir ve değişimin doğrusal olduğu gözlenmiştir. Böylece ultrases teknolojisi ile daha kısa sürelerde daha az enerji tüketilerek daha etkin ekstraksiyon işlemleri yapılabileceği belirlenmiştir.

Problem Durumu

Anavatanı Balkanlar ve Anadolu olan doğu çınarı geleneksel halk tıbbında ağrı kesici, iltihab önleyici, yara iyileştirici olarak yaygın kullanılan bir bitkidir [1]. Ayrıca yapılan çalışmalarda bu bitkiden elde edilen ekstraktların antikanser, antioksidan, antihepatotoksik, özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Bu özelliklerin doğu çınarında bulunan kafeoil kinik asit, kaempferol, kuersetin, p- kumarik asit gibi fenolik bileşiklerden kaynaklandığı bildirilmiştir [2-4].

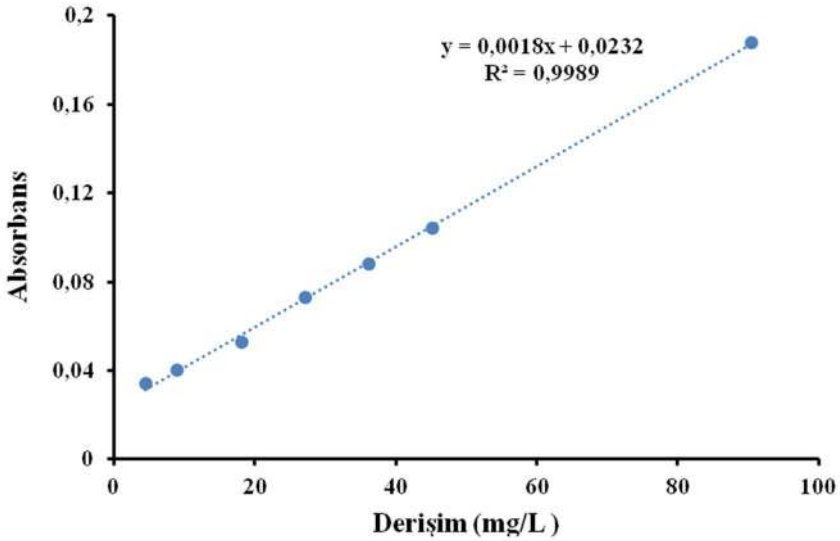
Son yıllarda gerek enerji tüketiminin düşürülmesi gerekse doğaya zarar veren kimyasal çözücülerin miktarının azaltılması ve fenolik maddeler gibi istenen bileşenlerin etkin biçimde elde edilmesini amaçlayan yeşil ekstraksiyon yöntemleri, geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak incelenmeye başlanmıştır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, mikrodalga destekli ekstraksiyon, soğuk plazma destekli ekstraksiyon, basınçlı çözgen ekstraksiyonu, vurgulu elektrik alan destekli ekstraksiyon, enzim destekli ekstraksiyon ve ultrases teknolojisi destekli ekstraksiyon yenilikçi yeşil ekstraksiyon tekniklerinden bazılarıdır [5].

Bunlar arasında ultrases teknolojisi destekli ekstraksiyon yönteminde (UDME) akustik titreşimlerden dolayı sıvı içerisinde meydana gelen kavitasyon etkisi ile bitkisel malzemenin hücre duvarının parçalanması sonucu bitki hücre içeriği daha kısa sürede ve daha etkin bir biçimde çözücüye geçer.

Yöntem

Bunun yanısıra ultrases dalgaları ile mikro düzeyde etkin karıştırma meydana geldiğinden katı sıvı ara yüzeyindeki kütle transfer direnci düşürerek difüzyon hızını artar. Böylece daha kısa sürelerde daha az enerji tüketilerek daha etkin ekstraksiyon işlemleri yapılabilmektedir [5,6].

Bu çalışmada doğu çınarı bitkisinin en dıştaki odunsu kabuğu kullanılmıştır. Ağaç kabukları İnönü Üniversitesi kampüs alanından Nisan ayı içerisinde toplanmıştır. Kurutulan kabuklar öğütülüp elenerek, serin ve karanlık bir ortamda depolanmıştır. Çeşitli tane boyutlarında ayrılan çınar kabuğu tozlarının ekstraksiyon işleminde çözücü olarak damıtık su kullanılmıştır. Katı:çözücü oranı 1:10 olarak belirlenmiş ekstraksiyon işlemi oda sıcaklığında yapılmıştır. Karıştırma gücünün belirlenmesinde çınar kabuğunu etrafa taşmasını önlemek amacıyla 400 rpm seçilmiştir. Ekstraksiyon için dört ayrı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler; çınar kabuğu tozlarını karıştırmayapılmaksızın sadece çözücüde bekleterek (E), sadece mekanik karıştırma kullanarak (ME, 400 rpm), sadece ultrases teknolojisi kullanarak (UDE, 35 kHz) ve ultrases teknolojisi mekanik karıştırma ile desteklenerek (UDME, 35 kHz, 400 rpm) yapılan işlemlerdir. Mekanik karıştırma için mekanik karıştırıcı, ultrases dalgaları için ultrasonik banyo kullanılmıştır.



Şekil 1. TFİ belirlenmesinde kullanılan gallik asit kalibrasyon eğrisi

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Ekstraktların toplam fenolik madde içeriğine (TFİ) kullanılan ekstraksiyon yönteminin, çınar kabuğu tanecik boyutunun ve ekstraksiyon süresinin etkileri incelenmiştir. TFİ, gallik asit eşdeğeri (GAE) olarak Folin-Ciocalteu yöntemine göre belirlenmiştir. Bunun için belirli derişimlerdeki gallik asit çözeltileri kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi (Şekil 1.) kullanılmıştır. Bu yönteme göre Folin-Ciocalteu reaktifi ile alkali koşullarda türevlendirilen örneklerin 765 nm'deki absorbans değerleri UV-VIS spektrofotometre ile belirlenmiştir [7].

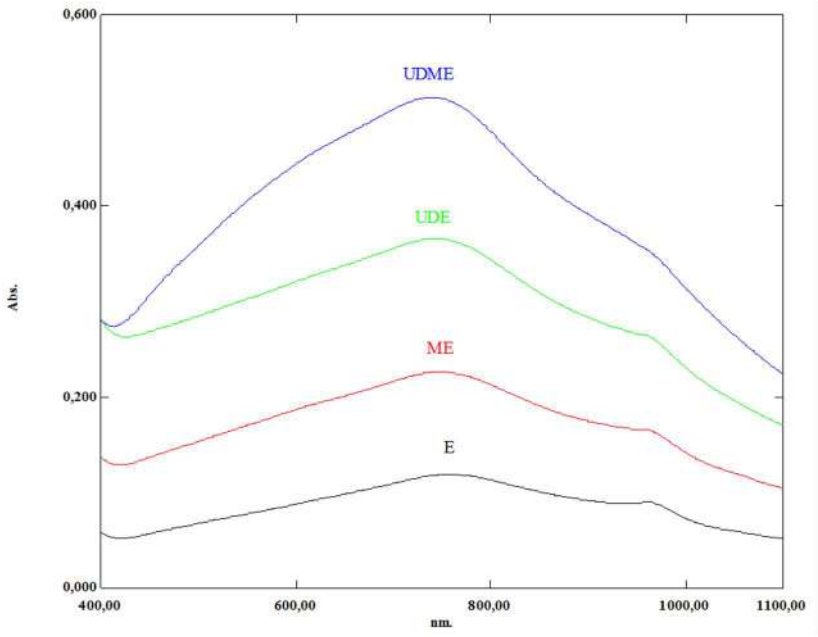
75 µm'den küçük boyuttaki çınar kabuğu tozu kullanılarak UDME, UDE, ME ve E işlemleri ile 60 dakika sure ile elde edilen ekstraktların TFİ derişimleri Çizelge 1.'de verilmiştir. Ayrıca ekstraktların Folin-Ciocalteu reaktifi ile türevlendirilmesi sonucu elde edilen 400-1100 nm arasındaki spektrum taramaları Şekil 2'de görülmektedir. Çizelge 2'de ise farklı tane boyutlarındaki çınar kabuğu tozları ile 60 dakika süresince UDME yöntemi kullanılarak elde edilen ekstraktları TFİ derişimleri görülmektedir. UDME yöntemi ile elde edilen TFİ derişiminin UDE yöntemi ile elde edilen derişimden yaklaşık 2.4 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 1. Farklı yöntemler kullanılarak elde edilen ekstraktların TFİ derişimleri

Yöntem	TFİ (mg GAE/L)
UDME	268.78
UDE	188.22
ME	111.56
E	53.22

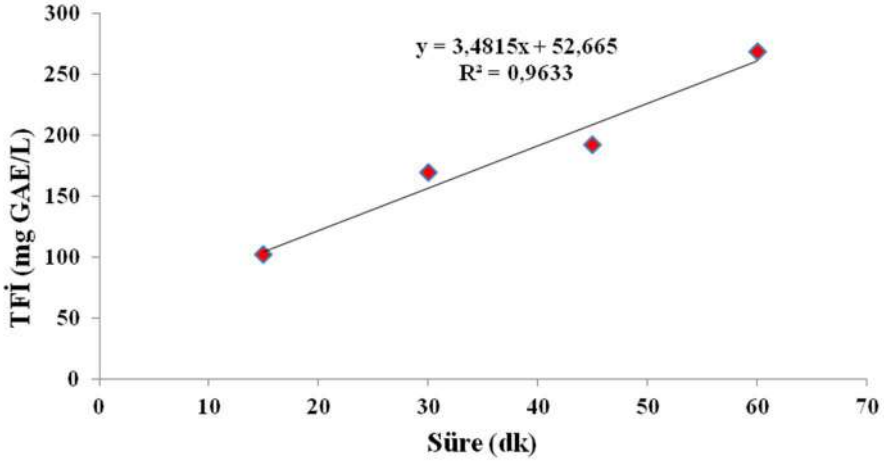
Çizelge 2. Farklı tane boyutlarındaki çınar kabuğu tozları kullanılarak elde edilen ekstraktların TFİ derişimleri

Tane Boyutu (mm)	TFİ (mg GAE/L)
1.0-0.6	69.89
0.6-0.075	74.89
<0.075	268.78



Şekil 2. Ekstraktların Folin-Ciocalteu reaktifi ile türevlendirilmesi sonucu elde edilen spektrum taramaları

75 µm'den küçük boyuttaki çınar kabuğu tozlarından UDME ile elde edilen ekstraktların TFİ derişimlerinin zamanla değişimi Şekil 3'de görüldüğü gibi doğrusaldır. Böylece ultrases teknolojisi ile daha kısa sürelerde daha az enerji tüketilerek daha etkin ekstraksiyon işlemleri yapılabileceği belirlenmiştir.



Şekil 3. UDME ile elde edilen ekstraktların TFİ derişimlerinin zamanla değişimi

Anahtar Kelimeler: Doğu Çınarı, toplam fenolik içerik, ekstraksiyon, ultrases teknolojisi

Kaynakça

[1] Kaytanlioğlu, E. H. T., Fakir, H., & Dönmez, İ. E. (2022). Doğu çınarı (Platanus orientalis L.) yapraklarının uçucu bileşenleri. Turkish Journal of Forestry, 23(2), 141-145.

[2] Dimas, K., Demetzos, C., Mitaku, S., Marselos, M., Tzavaras, T., & Kokkinopoulos, D. (2000). Cytotoxic activity of kaempferol glycosides against human leukaemic cell lines in vitro. Pharmacological research, 41(1), 83-86.

[3] Dönmez, İ. E. (2018). Lipophilic and hydrophilic extractives from Strawberry tree (Arbutus andrachne L.) and oriental plane. Wood. Applied ecology and environmental research, 16(1), 741-747.

[4] El-Alfy, T. S., El-Gohary, H. M., Sokkar, N. M., Sleem, A. A., & Al-Mahdy, D. A. (2008). Phenolic constituents of Platanus orientalis L. leaves. Natural Product Communications, 3(2), 1-5.

[5] Picot-Allain, C., Mahomoodally, M. F., Ak, G., & Zengin, G. (2021). Conventional versus green extraction techniques—A comparative perspective. Current Opinion in Food Science, 40, 144-156.

[6] Vilkhu, K., Mawson, R., Simons, L., & Bates, D. (2008). Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry—A review. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 9(2), 161-169.

[7] Guha, G., Rajkumar, V., Kumar, R. A., & Mathew, L. (2010). Aqueous extract of Phyllanthus amarus inhibits chromium (VI)-induced toxicity in MDA-MB-435S cells. Food and chemical toxicology, 48(1), 396-401.

KİTOSAN-BENTONİT MAKROKÜRELERİN GÜBRE SALIM ÖZELLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu*, Müjgan Okur, Birsen Temuçin, Selin Meliha Şen, Esra Şahbaz, Şule Eroğlu & Zeynep Sıla Akın

Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
deslek@gazi.edu.tr

Özet

Bu çalışmada çevre dostu kontrollü salımlı gübre/gübrelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, gübre malzemesi için yüksek şişme özelliğine sahip bentonit kili ve biyobozunur-biyouyumlu özelliğe sahip kitosanın kullanılmasıyla üre içerikli gübre hazırlanmasını içermektedir. Ülkemizin bentonit açısından potansiyele sahip olması malzemenin sürdürülebilirliği ve milli değerinin olması açısından önemlidir. Ayrıca bu iki bileşenin düşük maliyetli ve çevre dostu bileşenler olması çalışmanın ekonomik ve sosyal değerini artırmaktadır.

Yürütülen çalışmada üre içeren kitosan/bentonit küreler hazırlanmış, karakterizasyon çalışmaları yürütülerek gübrelerin yapısal ve gübre özellikleri değerlendirilmiş ve su ortamında salım deneyleri gerçekleştirilerek gübre salım davranışları değerlendirilmiştir. Çalışmada, kitosan/bentonit oranı ağırlıkça 1/0.3, 1/0.2 ve 1/0.1 olacak şekilde malzemeler hazırlanmıştır. FT-IR analizi ve elementel analiz ile gübrede bulunması gereken bileşenlerin varlığı doğrulanmıştır. Suda gübre salım deneyi sonucunda; gübre bileşeninin 24 saatte %15'ten az salım yaptığı değerlendirilmiştir. Şişme testinde gübrelerin %800'den fazla şişme özelliği sergilediği görülmüştür. Biyobozunurluk analizi ve bitki ekimi için biri verimsiz bahçe toprağı (Toprak1) diğeri ticari toprak (Toprak2) olmak üzere iki farklı toprak türü kullanılmıştır. Biyobozunurluk deneyinde, Toprak2 ortamında malzemenin Toprak1 ortamına göre daha hızlı parçalandığı gözlenmiştir. Bu durumun Toprak2'nin daha yüksek organik madde içeriği ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bitki denemelerinde gübre içeren topraklarda bitki gelişimi açısından olumlu ve karşılaştırılabilir sonuçlar elde edilmiştir.

Problem Durumu

Bilinçsiz gübreleme, tarım toprakları başta olmak üzere doğal çevreye çok ciddi zararlar vermektedir. Bitkinin ve toprağın ihtiyaçlarına uygun gübreleme yapmanın yararı olduğu kadar, hatalı uygulamaların da bir o kadar zararı vardır. Gübreler gereğinden fazla ve kontrolsüzce kullanıldığında;

- Topraklarda tuzlanma, ağır metal birikimi, besin maddesi dengesizliği, mikroorganizma etkinliğinin bozulması,
- Tarımsal üretimde yerüstü ve yeraltı sularına bitki besin maddesi geçişini arttırarak sularda ötrofikasyon ve nitrat birikimi,
- Havaya azot ve kükürt içeren gazların verilmesi sonucu solunum yoluyla kaynaklanan zararlı etkiler,

- Sera etkisi gibi çevresel problemler oluşmaya başlamaktadır. Bu durum yüksek miktarda gübre kullanımı sebebi ile ekonomik sorunları da beraberinde getirmektedir.

Bu amaçla son yıllarda kontrollü salım gübre çalışmaları hız kazanmıştır. Kontrollü salım gübreleri toprak ve bitki için gerekli besinlerin toprağa yavaş bir şekilde salımını sağlayan, böylece geleneksel gübrelerin birçok dezavantajını azaltan gübrelerdir. Gübre malzemelerinin çevre ve canlılar için zararlı kimyasal bileşenler içermemesi, kullanımdan sonra toprakta kirletici kalıntı bırakmaması ve biyobozunma özelliğinin olması da çevre açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle yürütülen çalışmada çevre dostu kitosan ve bentonit bileşenleri kullanılmıştır. Bentonitin şişme özelliği sayesinde gübrenin salım özelliğini etkileyeceği, biyobozunur özelliğe sahip doğal bir polimer olan kitosanın ise gübreye biyobozunma özelliği sağlayacağı öngörülmüştür.

Yöntem

Bu çalışmada; kontrollü salımlı gübre uygulaması ile gübrelemenin tek uygulamada yapılması, besin element kayıplarının azaltılması, toprak kalitesinin yükseltilmesi ve uygulama sıklığının azaltılması hedeflenmektedir. Kontrollü salım gübreleri, içeriğindeki besin maddesini toprağa kontrollü bir şekilde salarlar. Böylece bitkilerin ihtiyacı olan besin maddesinden fazlası kullanılmaz. Literatür araştırmalarında pek çok kontrollü salım gübre çalışması olduğu görülmektedir. Kontrollü salım için pek çok farklı malzeme kullanılabilir. Bu çalışmada kontrollü salımlı gübre taşıyıcı malzemesi olarak doğal kaynaklardan elde edilen biyobozunur bir polimer olan kitosan ve doğal bir kil olan bentonit ve azot gübre bileşeni olarak üre kullanılmıştır. Yürütülen çalışmada üre içeren kitosan/bentonit küreler farklı oranlarda (kitosan/bentonit oranı ağırlıkça 1/0.3, 1/0.2 ve 1/0.1) hazırlanmış, karakterizasyon çalışmaları yürütülerek gübrelerin yapısal ve gübre özellikleri belirlenmiş ve su ortamında salım deneyleri gerçekleştirilerek gübre salım davranışları değerlendirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında FT-IR, XRD ve elementel analiz ile gübrelerin yapısal özellikleri ve içerikleri değerlendirilmiştir. Şişme testi ile gübre malzemelerinin suda şişme özellikleri belirlenmiş ve biyobozunurluk analizi ile iki farklı toprak ortamındaki bozunma davranışları izlenmiştir. Su ortamında salım deneyleri gerçekleştirilerek malzemelerin gübre bileşeni salım özellikleri değerlendirilmiştir. Ayrıca bitki denemeleri yapılarak gübrelerin bitki gelişimi üzerine etkisi gözlemlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada hazırlanan gübre malzemeleri için bazı karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve malzemelerin gübre salım özellikleri değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen FT-IR, XRD ve elementel analiz çalışmaları ile gübrelerde bulunması gereken bileşenlerin varlığı doğrulanmıştır. FT-IR analizi ile bentonit oranı yüksek olan malzemede (kitosan/bentonit oranı ağırlıkça 1/0.3) bentonit yapısına ait karakteristik piklerin belirginleştiği, bentonit oranı az olan malzemede (kitosan/bentonit oranı ağırlıkça 1/0.1) ise kitosan piklerinin baskın olduğu görülmüştür. XRD desenlerinde malzemelerin amorf yapı sergilediği belirlenmiştir. Yüksek bentonit oranına sahip malzemede bentonit yapısına ait ana pikin $2\theta=6,9^{o}$ açı değerinde belirginleştiği görülmüştür.

Avrupa Standartlar Komitesi (CEN) kontrollü salım gübreleri için "25ºC'nin altındaki toprak sıcaklıklarında kontrollü salınan gübre 24 saat içerisinde %15'ten, 28 gün içerisinde %75'ten daha fazla salıma uğramamalıdır." şeklinde belirtmektedir. Bu çalışmada, suda azot salım deneyi sonucunda; gübre bileşeninin 24 saatte %15'ten az salım yaptığı değerlendirilmiştir. Bu durum azotun yavaş salındığını göstermiştir. Şişme özelliği kontrollü salım gübrelerde gübre salım özelliğini etkileyen önemli bir parametredir. Çalışmada hazırlanan gübre malzemelerinin şişme testinde %800'den fazla şişme özelliği sergilediği ve gübrelerin şişme özelliği ile salım davranışları arasında benzerlik olduğu görülmüştür. Çalışmanın devamında gübre malzemeleri için biyobozunurluk testi gerçekleştirilmiş ve bitki ekimleri yapılarak bitki gelişimleri izlenmiştir. Gübre malzemelerinin toprakta bozunma özellikleri çevresel etkileri açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmada hazırlanan gübrelerin biyobozunurluk analizi ve bitki ekimi için biri verimsiz bahçe toprağı (Toprak1) diğeri ticari toprak (Toprak2) olmak üzere iki farklı toprak türü kullanılmıştır. Toprak1 ve Toprak2 örnekleri için toprak analizleri gerçekleştirilerek toprak türlerinin suyla doygunluk, pH, iletkenlik gibi özellikleri ile organik madde, fosfor, potasyum, kalsiyum ve magnezyum içerikleri karşılaştırılmıştır. Toprak1 örneğinin suyla doygunluk, iletkenlik, organik madde, potasyum ve kalsiyum içeriklerinin Toprak2'ye göre düşük olduğu görülmüştür. Biyobozunurluk deneyinde, Toprak2 ortamında malzemenin Toprak1 ortamına göre daha hızlı parçalandığı gözlenmiştir. Bu durumun Toprak2'nin daha yüksek organik madde içeriği ile ilişkili olduğu düşünülmüştür. Bitki denemelerinde gübresiz toprağa göre karşılaştırıldığında gübre içeren topraklarda bitki gelişimi açısından olumlu ve karşılaştırılabilir gözlemler elde edilmiştir.

Teşekkür: Kısmi mali desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje Kodu: FHD-2022-8277) teşekkür ederiz.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Bentonit, Üre, Gübre, Yavaş Salım

Kaynakça

Akmaz, S., Dilaver Adıgüzel, E., Yasar, M., Erguven, O. (2013). The Effect of Ag Content of the Chitosan-Silver Nanoparticle Composite Material on the Structure and Antibacterial Activity. Adv. Mater. Sci. Eng., 2013, 1–6.

França D., Medina A.F., Messa L.L.l. (2018). Chitosan spray-dried microcapsule and microsphere as fertilizer host for swellable − controlled release materials. Carbohydr. Polym. 196:47–55.

Qudus, N., Kusumaningtyas, R.D., Syamrizal, Z., Hartanto, D., Zakaria, Z.A. (2021). Vinasse-Based Slow-Release Organo-Mineral Fertilizer with Chitosan Bentonite Matrix. Jurnal. Bahan. Alam. Terbarukan., 10(1):1 – 8.

Santos, B.R. Dos, Bacalhau, F.B., Pereira T.D.S., Souza, C.F., Faez, R. (2015). Chitosan-montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. Carbohydr. Polym., 127:340–346.

Sarkar, A., Biswas, D.R., Datta, S.C., Dwivedi, B.S., Bhattacharyya, R., Kumar, R., Bandyopadhyay, K. K., Saha, M., Chawla, G., Saha, J.K., Patra, A.K. (2021) Preparation of novel biodegradable starch/poly(vinyl alcohol)/bentonite grafted polymeric films for fertilizer encapsulation. Carbohydr Polym 259:117679.

Sönmez, İ., Kaplan, M., & Sönmez, S. (2008). Kimyasal gübrelerin çevre kirliliği üzerine etkileri ve çözüm önerileri. Derim, 25(2), 24-34.

Şahin, G. (2016). Türkiye'de gübre kullanım durumu ve gübreleme konusunda yaşanan problemler. Tarım Ekonomisi Dergisi, 22(1), 19-32.

ETİL SELÜLOZ DESTEKLİ MONTMORİLLONİT KOMPOZİTİNİN ORGANİK BOYAR MADDE GİDERİM ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Nergiz Kanmaz* & Pelin Demirçivi

Kimya Mühendisliği Yalova Üniversitesi
nergizkanmaz@gmail.com

Özet

Organik boyar maddeler, toksik özelliğe sahip su kirleticileri olarak değerlendirilmektedir. Endüstriyel işlemler sonrasında boyaların su ortamına salınmadan önce ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Metilen mavi (MB) endüstride en çok kullanılan boyar maddelerden biridir. Çevreye ve aynı zamanda insan sağlığına zararlı potansiyele sahip bir boya olarak sınıflandırılır ve yüksek dozda maruz kalması sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu çalışmada, katyonik bir azo boyar madde olan MB'nin sulardan giderimi için üç farklı oranda etil selülozun (E) montmorillonite (M) (kütlece 0,5:1, 1:1 ve 2:1 EM) katkılaması ile MB giderim etkinliği değerlendirilmiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç MB çözelti konsantrasyonu, adsorban miktarı, süre ve pH gibi farklı parametrelerin MB giderimi üzerindeki etkisi analiz edilmiştir. En yüksek MB adsorpsiyon kapasitesi 0,5:1 EM kompoziti ile 249,38 mg g-1 olarak elde edilmiştir. İzoterm sonuçları tek tabakalı Langmuir adsorpsiyon modeline uyumluluk göstermiştir. Adsorpsiyon denge süresi 60 dk ve kinetik model yalancı ikinci derece olarak belirlenmiştir. Kompozit yüzeyinin zeta potansiyel sonuçlarına göre bütün pH değerlerinde negatif olduğu ve bununla bağlantılı olarak katyonik MB boya adsorpsiyonunun pH'tan etkilenmediği gözlemlenmiştir.

Problem Durumu

Çeşitli endüstriyel işlemlerden önemli miktarda renkli atık su üretilmektedir. Bir kirletici olarak metilen mavi (MB) tekstil, kâğıt, matbaa ve diğer endüstrilerin atık sularında yüksek miktarlarda açığa çıkmaktadır. MB'ye yüksek dozda maruz kalındığında göz yanmasına, cilt tahrişine ve nefes darlığına neden olan, ortamda biriktiğinde sudaki oksijen konsantrasyonlarını ve bitkilerde fotosentetik aktiviteyi azaltan, biyolojik olarak parçalanamayan ve toksik sentetik bir boyadır [1]. MB'nin biyolojik bozunmaya karşı direnci, fiziko-kimyasal arıtmaların gerekli olduğu anlamına gelmektedir [2]. Oksidasyon prosesleri, mikrobiyal arıtma, ozonlama, fotokataliz, koagülasyon, nanofiltrasyon ve adsorpsiyon gibi yaygın yöntemler atık sulardaki MB giderimi için uygulanmaktadır [3–5]. Adsorpsiyonun atık sulardan hem organik hem de inorganik kirleticileri etkili bir şekilde giderebilmesi, uygulama kolaylığı, uygun maliyeti ve kullanılan adsorbanların kolayca rejenere edilebilmesi bu yöntemin en yaygın avantajlarından bazılarıdır. Ek olarak, adsorpsiyon tekniği, özellikle biyolojik olarak kolayca parçalanamayan belirli kirletici sınıflarını sulardan uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır [6]. Adsorpsiyon ile kirleticilerin giderimi için aktif karbon, hidrojel, polimerik reçineler ve killer gibi çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Killer, katyon değişim kapasitesi, katalitik

özellikler ve su tutma potansiyeli gibi özel davranışlar sergilemektedirler. Bunların yanında, küçük parçacık boyutu ve kristal yapısı nedeniyle düşük geçirgenliğe sahip olabilmektedirler. Bu yönleriyle adsorpsiyon için oldukça önemli bir role sahipken, kompozitlerinde daha üstün özellikler göstermeleri mümkündür [7, 8]. Negatif yüzey yükleriyle killer ve kil türevi kompozitler katyonik özellikteki kirleticiler için oldukça uygundur.

Yöntem

EM kompozitlerinin hazırlanması

Kütlece 0,5:1, 1:1 ve 2:1 oranlarında EM kompozitleri hazırlanırken 5 g montmorillonit mutlak etil alkolde hazırlanmış %5'lik etil selüloz çözeltilerine şiddetli karıştırma altında yavaş yavaş eklenir. 24 saat 500 rpm'de manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında üzeri kapatılarak karıştırmaya bırakılır. 60 oC'de kurutulur ve kuruyan filmler öğütülerek saf su ile 3 kez yıkanır, kurutulur.

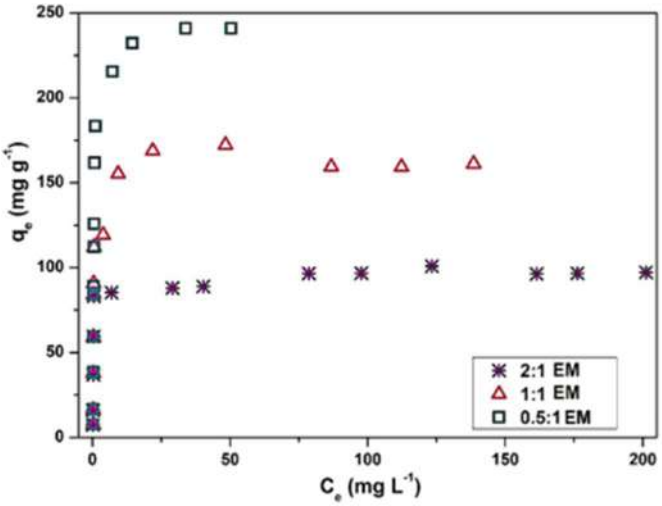
Adsorpsiyon denemeleri

Başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi için, 0,01 g kompozit falkon tüplere tartılmıştır, üzerine 10 mL hacimde 10-300 mg L-1 konsantrasyonlarda metilen mavi çözeltisi eklenmiştir. 24 saat 15 rpm'de rotatörde çalkalanmıştır. Katı- sıvı oranı denemelerinde, 0,005-0,1 g kompozit tüplere tartılmıştır. Üzerlerine 10 mL 275 mg L^{-1} MB çözeltisi eklendi. 15 rpmde 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Süre denemeleri için 0,015 g kompozit tüplere tartılmıştır. Üzerlerine 10 mL 275 mgL^{-1} MB çözeltisi eklendi. 15 rpmde 5-180 dk boyunca çalkalanmıştır. pH denemelerinde, 0,015 g kompozit tüplere tartılmıştır. Üzerlerine 10 mL 275 mg L^{-1} MB çözeltisi eklendi. 1M HCl ve 1M NaOH eklenerek pH:1,00-12,00 aralığına ayarlama yapılıştır. 15 rpmde 60 dk boyunca çalkalandı. Süre sonunda süspansiyonlar 0,45 μm filtreden süzülüp, MB konsantrasyonları 665 nm'de spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

İzoterm sonuçları

En etkili MB adsorpsiyonuna sahip kompoziti belirlemek için çeşitli oranlarda (2:1, 1:1 ve 0,5:1 EM) EM ile denge çalışmaları yapılmıştır. Şekil 1'de açıkça görüldüğü gibi 0,5:1 EM için kompozitin adsorpsiyon kapasitesi çok daha yüksek elde edilmiştir. 0,5:1 EM için başlangıç MB konsantrasyonları 275 mg L-1 ve 300 mg L-1 iken, adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla qe=240,98 mg g^{-1} ve qe=240,99 mg g^{-1} olarak elde edilmiştir. Optimum adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonu 275 mg L^{-1} ile ulaşıldığı için diğer parametrelerin incelenmesinde bu konsantrasyon ile devam edilmiştir.

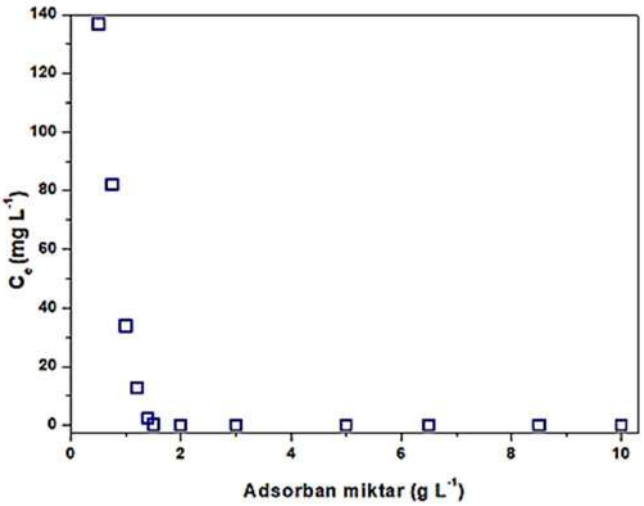


Şekil 1. EM kompozitlerinin izoterm grafikleri.

EM kompozitlerinin adsorpsiyon özelliklerini değerlendirmek ve adsorpsiyon verilerini analiz etmek için Langmuir ve Freundlich modellerini içeren izoterm modelleri kullanılmıştır. Determinasyon katsayılarına (R2) dayalı olarak, kompozitler üzerindeki MB adsorpsiyon işlemi, Langmuir izotermine (R2=0,99) uygunluk göstermiştir. 2:1 EM, 1:1 EM, 0,5:1 EM kompozitlerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 101,01 mg g-1, 172,41 mg g-1 ve 249,38 mg g-1 olarak bulunmuştur.

Adsorban miktarı etkisi

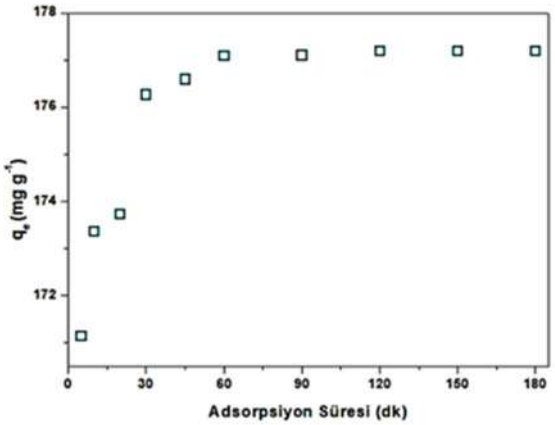
Şekil 2'de katı-sıvı oranlarına karşı denge konsantrasyonu (Ce) ve adsorpsiyon oranları verilmiştir. 1,5 g L-1 adsorbent dozunda Ce değeri ve adsorpsiyon oranı sırasıyla 0,1663 mg L-1 ve %99,94'tür. 0,015 g (1,5 g L-1) MMT ile adsorpsiyon dengesi net bir şekilde sağlanmıştır, adsorban miktarı artmasına rağmen MB adsorpsiyonunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 2. Adsorban miktarının MB adsorpsiyonuna etkisi.

Adsorpsiyon süresi etkisi

Şekil 3'te görüldüğü gibi MB'nin 60 dakikada adsorpsiyon kapasitesi 177,1 mg g-1 (%99,7) olarak elde edilmiştir. Çözeltideki MB moleküllerinin bu süre zarfında EM yüzeyine etkili bir şekilde adsorbe edildiği ifade edilebilir.

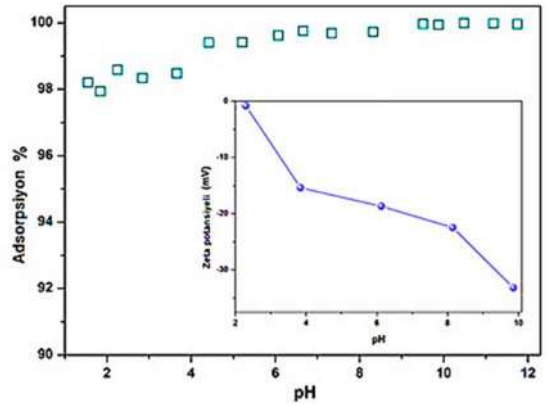


Şekil 3. Zamanın MB adsorpsiyonuna etkisi.

Kinetik modellerden R2 değerlerine göre en iyi uyumu yalancı ikinci dereceden model ile vermiştir (R2=1,00). Ayrıca, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk, kemisorpsiyonu gösterir. Deneysel olarak elde edilen ve yalancı ikinci dereceden kinetik denklemden hesaplanan qe değerleri sırasıyla 177,2 mg g-1 ve 178,6 mg g-1 olarak bulunmuştur.

pH etkisi

Adsorbanın yüzey yük özellikleri ve adsorbat molekülünün iyonlaşmasıyla aktive olan farklı türler nedeniyle pH etkisi, adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde çok önemlidir. Şekil 6'da görüldüğü gibi, çözelti pH'ındaki değişiklik adsorpsiyon hızında etkili bir rol oynamamıştır. Zeta potansiyel eğrisi, her pH noktasında negatif bir yüzey yükünü temsil eder.



Şekil 4. MB adsorpsiyonuna pH etkisi ve EM kompozitinin zeta potansiyeli.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, metilen mavi, etil selüloz, montmorillonit.

Kaynakça

[1] S. Mallakpour, V. Behranvand, Methylene blue contaminated water sanitization with alginate / compact discs waste-derived activated carbon composite beads : Adsorption studies, Int. J. Biol. Macromol. 180 (2021) 28–35. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.044.

[2] L. Peng, B. Liu, Q. Zeng, J.D. Gu, M. Lei, J. Shao, L. Chai, Highly efficient removal of methylene blue from aqueous solution by a novel fishing-net effect of manganese oxide nano-sheets, Clean Technol. Environ. Policy. 19 (2017) 269–277. https://doi.org/10.1007/s10098-016-1214-z.

[3] M.R. Ataabadi, M. Jamshidi, Improved Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Visible Light Using Acrylic Nanocomposite Contained Silane Grafted Nano TiO 2, Elsevier B.V., 2023. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114832.

[4] Ş. Karadirek, H. Okkay, Statistical modeling of activated carbon production from spent mushroom compost, J. Ind. Eng. Chem. 63 (2018) 340–347. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.034.

[5] N. Ullah, Z. Ali, S. Ullah, A.S. Khan, B. Adalat, A. Nasrullah, M. Alsaadi, Z. Ahmad, Synthesis of activated carbon-surfactant modified montmorillonite clay-alginate composite membrane for methylene blue adsorption, Chemosphere. 309 (2022) 136623. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136623.

[6] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, J. Hazard. Mater. 177 (2010) 70–80. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.

[7] M.U. Rehman, A. Manan, M. Uzair, A.S. Khan, A. Ullah, A.S. Ahmad, A.H. Wazir, I. Qazi, M.A. Khan, Physicochemical characterization of Pakistani clay for adsorption of methylene blue: Kinetic, isotherm and thermodynamic study, Mater. Chem. Phys. 269 (2021) 124722. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124722.

[8] I.M. Minisy, N.A. Salahuddin, M.M. Ayad, Adsorption of methylene blue onto chitosan – montmorillonite / polyaniline nanocomposite, Appl. Clay Sci. 203 (2021) 105993.

FARKLI BİYOKÜTLE KAYNAKLARINDAN HEMİSELÜOZ ELDESİ VE KARAKTERİZASYONLARI

Ceyda Bilgiç* & Tuğçe Demir

Kimya Mühendisliği Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
cbilgic@ogu.edu.tr

Özet

Çeşitli biyokütlelerden (muz kabuğu, köknar ağacı talaşı ve buğday saman) elde edilecek nanoselülozlar dolgu olarak polimer matrislere eklenerek nanokompozitler üretildi, yapısal ve termal özellikleri incelendi. Bu amaçla, ağırlıkça %5 nanoselüloz parçacıkları polimer matris içerisine çözeltilerin birleştirilmesi yöntemiyle eklenerek nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Ters gaz kromatografisi tekniği (TGK) ile polimerlerin, biyokütlelerin ve oluşturdukları nanokompozit malzemelerin yüzey enerjileri, sonsuz seyreltme bölgesinde farklı polar olmayan probların alıkonma süreleri kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin şeklini ve morfolojisini belirlemek için birçok geleneksel analiz teknikleri kullanılmıştır. Bu teknikler; X- Işını kırınım dağılımı (XRD) yöntemi, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)dir. Biyokütlelerin kristalliği, termal ve mekanik özelliklerini belirlemek için önemli bir faktördür. XRD'nin kırınım desenlerinden keskin piklerin numunelerdeki kristal bölgelere ait olduğu ve bununda bileşimlerinde bulunan selüloz içeriğine göre değiştiği gözlenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin TEM görüntülerinden doğal muz kabuğu, saman, talaş ve bu biyokütlelerden elde edilen hemiselüloz dolguluları polimer içinde homojen olarak dağılmışlardır. TEM sonuçlarına biyokütle dolguların polimer içinde nano ölçekte iyi bir dağılım gösterdiği söylenebilir. Ayrıca nano dağılım örneklerin XRD difraktogramlarından gözlenen pikler ile de uyumludur. Kompozitlerin termal stabilitesi (ısı dayanımları ve bozunma sıcaklıkları) termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklardaki buharlaşmalardan sonra kütle kaybı sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanmıştır.

Problem Durumu

Lignoselülozik biyokütlede selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin oranı biyokütle türlerine göre değişiklik gösterebilmektedir. Sert yapılı ağaçlarda fazla miktarda selüloz bulunurken, buğday, saman ve yapraklarda daha fazla hemiselüloza rastlanılmaktadır. Lignin içeriği sert ağaçlarda %18-25, kozalaklı ağaçlarda %25-35 ve çimde %10-30 iken, atıkların yaprakları lignin içermemektedir. Selüloz ise sert ağaçlarda %40-45 iken, atık yapraklarda %15-20 aralığında değişmektedir. Lignoselülozik maddelerin hemiselüloz içerikleri de lignin ve selüloz gibi biyokütle kaynakları arasında farklılık göstermektedir (Günerhan 2011).

Fang ve arkadaşları (2010), bitkisel materyallerin %30-50 oranında selüloz, %19-45 oranında hemiselüloz ve %15-35 oranında lignin içerdiğini belirtmiştir (Fang ve ark., 2010). Ren ve arkadaşları (2009), lignoselülozik kalıntıların %32-47 oranında selüloz, %19-27 oranında hemiselüloz ve %5-24

oranında ligninden oluştuğunu vurgulamıştır (Ren ve ark., 2009). Bu çalışmada kullanılan biyokütlelerden, buğday samanın; • % 40 selüloz, • % 26 hemiselüloz, • % 20 lignin içerdiği (Tabka vd. 2006). Odunun % 40-50 selüloz, • % 25-30 hemiselüloz, • % 20-30 lignin içerdiği (Conde ve ark., 2012) ve muz atığının selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğinin ise sırasıyla %28,92 %25,23 ve %10,56 olarak bildirilmiştir (Reddy ve Yang, 2009).

Son yıllarda, artan çevresel kaygılar, sürdürülebilir süreçlerin ve ürünlerin geliştirilmesini motive etmektedir. Sentetik ürünlerin yerini alacak biyolojik olarak parçalanabilir malzemeler geliştirme ihtiyacı, araştırmacıları doğal ve yenilenebilir kaynakları keşfetmeye yöneltmiştir (Jimenez ve ark., 2012). Dahası, bitki aracılı nanopartikül sentezi, uygun maliyetli, çevre dostu, biyosentez işlemi için tek aşamalı bir yöntem ve insan terapötik kullanımı için güvenli olduğu için tercih edilir (Kumar ve Yadav, 2009).

Yöntem

2.2. Biyokütleden Hemiselüloz Özütlenmesi

10 gram biyokütle tartılarak, 120 ml'lik KOH (%25) ve hidrojen peroksit (%5) içeren özütleme çözeltisine aktarılarak 24 saat boyunca su banyosunda belirli sıcaklıkta (50°C) çalkalanmıştır. 24 saat özütleme işleminden sonra süspansiyon Buhner hunisi ile süzülmüştür. Filtrasyondan sonra elde edilen filtrat, içinde çözünmüş olan hemiselülozları çökeltmek için asetik asit, etanol çözeltisi (1:10, h/h) kullanılmıştır. Asetik asit-etanol çözeltisi hacimce filtratın 2,5 katı kadar ilave edilmiştir. Daha sonra çökelmiş hemiselülozların bulunduğu sıvı 5000 rpm'de 20 dakika süreyle santrifüjlenmiştir.

2.3. Kompozitlerin Hazırlanması

Öncelikle biyokütle dolgulu kompozitlerin hazırlanması için; 0,5 gram alkali ön işlem görmüş biyokütle 200 mL saf su'da çözüldükten sonra 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra yarım saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir. 9.5 gram PVA 300 mL saf su (50±5ºC) içerisinde 5 saat çözdürülmüştür. Çözelti soğuduktan sonra içerisine 3 ml gliserol ilave edilmiş ve çözelti yarım saat daha karıştırılmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında katkı maddesi olarak eklenen gliserol plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Bu çözelti biyokütle çözeltisi ile birleştirildikten sonra oda sıcaklığında 10 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve 2 saat ultrasonik banyoda bekletilmiştir ve cam kurutma havuzuna dökülmüştür. Hazırlanan kompozit madde bir gece açıkta bırakıldıktan sonra vakum etüvde 60°C'de 2 saat bekletilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Biyokütle numunelerinin üzerinde ayrıntılı fizikokimyasal bilgi elde edinilmesi için karakterizasyonları gerekmektedir. TGK, katı yüzeyleri ayırt etmek için çok hassas ve güvenilir bir tekniktir. Bu çalışmada, sonsuz seyreltme bölgesinde çalışılarak TGK tekniği, biyokütle yüzeylerinin yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeninin nasıl değiştireceğini belirlemek amacıyla kullanıldı. Deneysel sonuçlar, incelenen materyallerin değerlerinin, Gibbs serbest enerjisinin temel kavramı ile tutarlı olan artan kolon sıcaklığı

ile yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeninin kademeli olarak azaldığını göstermektedir. Doğal biyokütlelerin ve hazırlanan kompozitlerin yüzey morfolojileri, yeni selüloz nanoliflerin kullanıldığı potansiyel uygulamalar için gerekli olan XRD analizleri ile belirlenmiştir. XRD modelleri, biyokütlelerin esas olarak lignoselülozik bileşenlerden oluştuğu iddiasını desteklemiştir. XRD'nin kırınım desenlerinden keskin piklerin numunelerdeki kristal bölgelere ait olduğu ve bununda bileşimlerinde bulunan selüloz içeriğine göre değiştiği gözlenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin TEM görüntülerinden doğal muz kabuğu, saman, talaş ve bu biyokütlelerden elde edilen hemiselüloz dolguluları polimer içinde homojen olarak dağılmışlardır. TEM sonuçlarına biyokütle dolguların polimer içinde nano ölçekte iyi bir dağılım gösterdiği söylenebilir. Ayrıca nano dağılım örneklerin XRD difraktogramlarından gözlenen pikler ile de uyumludur. Kompozitlerin termal stabiliteleri TGA ile belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklardaki buharlaşmalardan sonra kütle kaybı sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. PVA polimer matrisi içerisine eklenen dolgu maddeleri (muz kabuğu, buğday samanı, talaş ve bu biyokütlelerden elde edilen hemiselülozları) gaz uçuculuğunu azalttıkları için hazırlanan kompozitlerin termal stabilitesi (ısı dayanımları) artmıştır. Elde edilen XRD modelleri, TEM analizleri ve TGA termogramları önceki çalışmalarla tutarlıdır.

Tarımsal atıklar ve artıklar biyokütle etimolojisine sahip yenilenebilir bir nanolif kaynağı olarak düşünülmektedir ve biyo-nanokompozitlerin üretimi için bir takviye (dolgu) maddesi olarak büyük bir uygulama alanına sahiptirler. Ayrıca, biyokütle numuneleri, çevresel iyileştirme uygulamalarında yüksek kapasiteli biyo-adsorbanlar geliştirmeye yönelik gelecekteki araştırmalar için temel için oluşturmaktadırlar. Çevre kirliliğini ortadan kaldırmak için maliyetli adsorbanlara alternatif olarak daha ucuz, ekonomik ve seçici bir adsorban özelliğine sahiptirler. Tarımsal artık ve endüstriyel atıklardan izole edilen hemiselülozlar ve onlardan elde edilecek nanolifler, kompozitlerde takviye malzemesi olarak potansiyel uygulamalarına işaret eden özelliklere sahiptir. Yeşil sentez yaklaşımı, geleneksel mikrobiyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemlere uygun maliyetli, toksik olmayan, çevre dostu bir alternatif gibi görünmektedir ve büyük ölçekli üretim için biyolojik bir işlem geliştirmek için uygun olacaktır. Bu nanopartiküller, mikrobiyal yükü azaltmak için atık arıtma işleminde kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Hemiselüloz, Polivinil alkol (PVA), Yeşil kompozit malzemeler, Yapısal ve termal krakterizasyon

Kaynakça

Akhtar, N., Gupta, K., Goyal, D., & Goyal, A. (2016). Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *35*(2), 489-511.

Conde MC, Jiménez-Gutiérrez A, ElHalwagi M, 2012. A Comparison of Pretreatment Methods for Bioethanol Production from Lignocellulosic Materials, Process. Saf. Environ., 90, 189- 202.

Demirbaş, A. 2006. Turkey’s renewable energy facilities in the near future. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 28: 527- 536.

Fang, T. J. Liao, B. C. And Lee, S. C., 2010. Enhanced production of xylanases by Aspergillus carneus M34 in solid-state fermentation with agricultural waste using statistical approach. New Bioethanol, 27(1), 25-32.

Günerhan, Ü. (2011). Birleştirilmiş alkali ve termal ön arıtım yöntemlerinin lignoselülozik atıkların anaerobik parçalanabilirliği üzerine etkilerinin incelenmesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Reddy, N., & Yang, Y. (2009). Extraction and characterization of natural cellulose fibers from common milkweed stems. *Polymer Engineering & Science*, *49*(11), 2212-2217.

Ren, X., Chen, D., Meng, X., Tang, F., Du, A., & Zhang, L. (2009). Amperometric glucose biosensor based on a gold nanorods/cellulose acetate composite film as immobilization matrix. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *72*(2), 188-192.

KOLEMANİT KATKILI NAFİON MEMBRAN İLE BÖLÜNMÜŞ ELEKTROKİMYASAL HÜCREDE BDD ANOT KULLANILARAK FENOLÜN ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ

Sabri Kalkan[1,*] & Bahadır K. Körbahti [2]

[1] Iş Sağlığı ve Güvenliği Toros Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Mersin Üniversitesi
sabri.kalkan@toros.edu.tr

Özet

Günümüzde çevre ve su kirliliği canlı hayatının devamlılığını tehdit eden en büyük unsurlardandır. Özellikle endüstriyel atıksularda bulunan fenol ve fenolik bileşiklerin az miktarda varlığı bile su içerisindeki canlı yaşamını olumsuz etkiler [1]. Atıksu içerisindeki fenol bileşiklerinin gideriminde aktif karbon adsorpsiyonu, biyolojik parçalanma, UV uygulamaları gibi gelenekselleşmiş yöntemlerin yanında kolay uygulanabilirliği, az yer kaplaması, ilave kimyasal kullanılmasına gerek olmaması ve düşük maliyet gibi avantajları ile elektrokimyasal yöntemler ön plana çıkmaktadır. Elektrokimyasal yöntemlerden elektrokimyasal oksidasyon yöntemi atıksulardan kirletici gideriminde çokça kullanılan bir yöntemdir [2]. Elektrokimyasal oksidasyonda giderim verimini etkileyen durumların başında elektrot ve elektrolit seçimi gelmektedir [3]. Elektrot seçimine göre kirletici giderimi anot yüzeyinde veya reaksiyon ortamında oluşturulan kimyasallar aracılığı ile gerçekleşebilir. Elektrokimyasal hücrelerde çokça kullanılan elektrotlardan bor doplanmış elmas (BDD) elektrotlar ile kirletici gideriminde yüksek verim elde edilmiştir [4]. BDD anot ile suyun elektrolizi sonucu oluşan hidroksil radikali sayesinde kirleticilerin oksidasyonu kolaylıkla sağlanır [5].

Bu çalışmada %2 kolemanit katkılı Nafion membranların kullanıldığı H-tipi hücrede bor doplanmış elmas elektrot (BDD) anot ve demir katot kullanılarak anolit bölgesinde fenolün elektrokimyasal oksidasyonu incelenmiştir.

Problem Durumu

Günümüzde nüfus artışı, hızlı kentleşme ve kentleşmeye bağlı sanayileşme nedeni ile kıtlık, bilinçsiz atık yönetimi ve su kaynaklarının kirliliği insan yaşamını etkileyen en büyük sorunlardır. Canlı yaşamının devamı ve sağlıklı yaşam için temiz ve içilebilir suya ulaşım oldukça önemlidir. yeryüzünde de bulunan suların büyük çoğunluğu yeraltı suları, deniz suyu gibi insan kullanımına hazır değildir ve yalnızca %1'i insan sağlığı açısından kullanılabilir (nehir ve göl suları gibi) durumdadır.

Çevre ve su kirliliğine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması, endüstriyel ve evsel atıksu kaynaklı yapıların çevre ve su kaynaklarını kirletmesi engellenmelidir. Su kullanımında suyun içerisinde bulunan organik veya inorganik kirleticilere karşı dikkatli olunmalıdır. Özellikle endüstri kaynaklı sular organik

ve inorganik kirleticiler açısından zengin olup bu kirleticilerin atıksu içerisinden giderimi tarım ve kırsal yaşam için oldukça önemlidir.

Endüstriyel atıksulardan kirleticilerin giderimi için flotasyon, ozonlama, membran filtrasyonu ve ileri oksidasyon prosesleri yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Kullanılan bu yöntemlerden elektrokimyasal yöntemler reaksiyon ortamına ek kimyasal eklenmesine gerek kalmaması, ekonomik olması, kolay uygulanabilir olması ve atıksu içerisinde bulunan kirleticilerin büyük bir çoğunluğuna karşı etkili olması nedeniyle diğer yöntemlerden daha avantajlı hale gelmiştir.

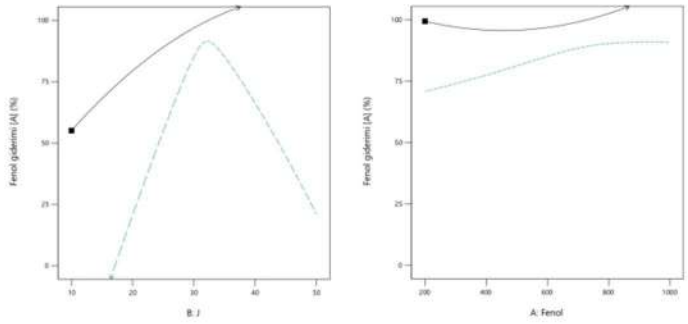
Otomotiv, boya, sabun, yapıştırıcı, kauçuk ve plastik sanayinde yaygın olarak kullanılan fenol ve türevleri endüstriyel atıklar içerisinde bulunması fenollerin yeraltı ve yer üstü sularına karışmasına neden olabilir. Su içerisinde fenolik bileşiklerin varlığı insan sağlığını tehdit eden durumların başında gelmektedir. Endüstriyel atıklarda çokça bulunan fenol ve türevlerinin çok az miktarda bile su içerisinde bulunması canlı yaşamını tehdit edici niteliktedir. Fenol ve fenolik bileşikler canlı vücuduna sindirim, solunum ve adsorpsiyon yolları ile giriş yaptıklarında kinon grupları gibi insan sağlığını olumsuz etkileyen gruplara dönüşürler. Kinon grupları ve fenoller insan için zehirleyici etki gösterebilir. EPA raporlarında fenol 126 zehirli kimyasal arasında en tehlikeli 11. kimyasal olarak kabul edilmektedir.

Literatürde fenolün elektrokimyasal yöntemlerle giderimi üzerinde birçok çalışma olduğu gibi, H tipi hücrede anolit ve katolit bölgelerinin incelendiği çalışma bulunmamaktadır.

Yöntem

Deney sisteminde her bir hücresi 100 mL olan H-tipi hücre kullanılmış ve iki hücre arasına hazırlanan %2 kolemanit katkılı Nafion membran yerleştirilmiştir. BDD elektrot (25 cm^2) kullanılarak, 5 g/L NaCl, 0,5 M H2SO4 elektrolit çözeltileri 5 g/L Al2(SO4)3 ve 5 g/L FeSO4 koagülantlar varlığında 10-50 mA/cm2 akım yoğunluğu uygulanarak 120 dakikada 200-1000 mg/L başlangıç konsantrasyonlarındaki fenolün elektrokimyasal oksidasyonu incelenmiştir.Kütlece %2 olacak miktarda kolemanit petri kabına alındıktan sonra 4 mL %5 Nafion 117 çözeltisi (Sigma-Aldrich) eklenmiş, ve 60 dakika RK 100 H Bandelin Sonorex ultrasonik banyoda bekletilen karışım 65°C sıcaklıktaki etüvde bırakılmıştır [4]. 20 cm2 yüzey alanına sahip Nafion/kolemanit membran 24 saat sonunda petri kabının alt yüzeyinden ultra saf su ile spatül yardımı ile sıyrılarak alınmıştır. Hazırlanan membran kaynama noktasındaki %3 H_2O_2 (Merck) ve sonrasında 0.5 M H_2SO_4 (Merck) çözeltileri içerisinde 1 saat bekletildikten sonra 80°C sıcaklıkta ultra saf su ile yıkanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan membranın FTIR, SEM, EDS analizleri gerçekleştirilmiş, anolit bölgesinde 120 dakika sonunda alınan örneğin HPLC analizi gerçekleştirilerek fenol giderimi belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar



H-tipi elektrokimyasal hücrede BDD anot, Fe katot ve %2 kolemanit katkılı Nafion membran ile anolit bölgesinde akım yoğunluğunun artması ile fenol giderim yüzdesinin arttığı, 200-600 mg/L başlangıç fenol derişimi aralığında başlangıç fenol derişiminin artması ile hızlı bir artış olduğu, anolit bölgesinde NaCl varlığında fenol gideriminin %10 daha fazla olduğu ve katolit bölgesinde bulunan $FeSO_4$ ve $Al_2(SO_4)_3$'ün anolit bölgesindeki fenol giderimine olumlu etkisinin bulunduğu belirlenmiştir. Anolitte ve katolitte 600 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonunda 30 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulandığında anolit bölgesinde 120 dakika sonunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Anolitte 0,5 M H_2SO_4 elektroliti, katolitte 0,5 M H_2SO_4 elektroliti bulunduğu durumda %85 fenol giderimi elde edilmiştir.
- Anolitte 0,5 M H_2SO_4 ve 5 g/L NaCl elektroliti, katolitte 0,5 M H_2SO_4 elektroliti bulunduğu durumda %95 fenol giderimi elde edilmiştir.
- Anolitte 0,5 M H_2SO_4 ve 5 g/L NaCl elektroliti, katolitte 0,5 M H_2SO_4, 5 g/L $Al_2(SO_4)_3$ elektroliti bulunduğu durumda %98 anolit bölgesinde fenol giderimi elde edilmiştir.
- Anolitte 0,5 M H_2SO_4 ve 5 g/L NaCl elektroliti, katolitte 0,5 M H_2SO_4 ve 5 g/L $FeSO_4$ elektroliti bulunduğu durumda %100 fenol giderimi elde edilmiştir.
- Çalışılan akım yoğunluğu değerlerinde (10-50 mA/cm2) en fazla fenol giderimi 50 mA/cm2 değerinde elde edilmiştir.
- Çalışılan başlangıç fenol derişimi değerlerinde (200-1000 mg/L) en fazla fenol giderimi 500 - 600 mg/L fenol derişimi değerlerinde elde edilmiştir.
- Katolitte bulunan $FeSO_4$ ve $Al_2(SO_4)_3$ koagülantlardan $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ koagülanta göre anolit bölgesindeki fenol giderimi üzerinde daha fazla etki etmiştir.
- Anolit bölgesinde fenolün elektrokimysal oksidasyonuna bağlı oluşan ara ürünler nedeni ile renk değişimi gözlemlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (MEÜ BAP) tarafından 2019-2-TP3-3593 proje numarası ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenol, Elektrooksidasyon, Membran, Nafion

Kaynakça

[1] B.K. Körbahti, A. Tanyolaç, Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor, Water Res. 37 (2003) 1505–1514. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00523-7.

[2] C. Flox, C. Arias, E. Brillas, A. Savall, K. Groenen-Serrano, Electrochemical incineration of cresols: A comparative study between PbO2 and boron-doped diamond anodes, Chemosphere. 74 (2009) 1340–1347. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.050.

[3] R.M. Farinos, L.A.M. Ruotolo, Comparison of the electrooxidation performance of three-dimensional RVC/PbO2 and boron-doped diamond electrodes, Electrochim. Acta. 224 (2017) 32–39. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.025.

[4] A. Li, J. Weng, X. Yan, H. Li, H. Shi, X. Wu, Electrochemical oxidation of acid orange 74 using Ru, IrO2, PbO2, and boron doped diamond anodes: Direct and indirect oxidation, J. Electroanal. Chem. 898 (2021) 115622. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115622.

[5] O.M. Cornejo, M.F. Murrieta, L.F. Castañeda, J.L. Nava, Electrochemical reactors equipped with BDD electrodes: Geometrical aspects and applications in water treatment, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 25 (2021). https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100935.

[6] N. Wang, S. Peng, D. Lu, S. Liu, Y. Liu, K. Huang, Nafion/TiO 2 hybrid membrane fabricated via hydrothermal method for vanadium redox battery, J. Solid State Electrochem. 16 (2012) 1577–1584. https://doi.org/10.1007/s10008-011-1560-z.

HİBRİT ALÜMİNYUM-DEMİR ELEKTROTLAR KULLANILARAK TETRASİKLİN ANTİBİYOTİĞİNİN ELEKTROKOAGÜLASYON İLE GİDERİMİNDE ELEKTROLİT TİPİNİN ETKİSİ

Meltem Göktaş* & Bahadır K. Körbahti

Kimya Mühendisliği Mersin Üniversitesi
meltemgoktas969@gmail.com

Özet

Son yıllarda antibiyotiklerin kullanımının artmasıyla çevrede kirletici kalıntılar tespit edilmiştir. Bu kirletici kalıntılar hem insan sağlığı üzerinde hem de çevre üzerinde büyük riskler taşımaktadır. Bu risklerin ortadan kaldırılması için çeşitli arıtım yöntemleri geliştirilmiştir. Bu arıtım yöntemlerinden biri de elektrokimyasal arıtım yöntemidir. Bu çalışmada, hibrit alüminyum-demir (Al-Fe) elektrotların kullanılmasıyla tetrasiklin antibiyotiğinin sulu çözeltilerden giderilmesi iki farklı elektrolit varlığında elektrokoagülasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokoagülasyonla giderilmesi NaCl ve Na_2SO_4 elektrolitlerin varlığında alüminyum-demir (Al-Fe) elektrot kullanılarak elektrokimyasal reaktörde incelenmiştir. Çalışma parametrelerinin etkileri 200-1000 mg/L tetrasiklin derişimi, 2-10 g/L elektrolit (NaCl, Na_2SO_4) derişimi, 4-20 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 20-60°C reaksiyon sıcaklığı aralığında incelenmiştir. Tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon yöntemiyle gideriminde ele alınan bu dört bağımsız değişken incelendiğinde NaCl elektroliti varlığında KOİ giderimi %65.87-89.38 aralığında ve Na_2SO_4 elektroliti varlığında KOİ giderimi %61.26-83.72 aralığında elde edilmiştir. Enerji tüketimi, NaCl elektroliti varlığında 3.95-102.89 kWh/kg KOİ giderimi ve Na2SO4 elektroliti varlığında 5.64-232.65 kWh/kg KOİ giderimi olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada sonuçlar değerlendirildiğinde tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde gideriminin sağlandığı görülmüştür.

Problem Durumu

Antibiyotikler, bakteri, mantar, aktinomiset gibi mikroorganizmalar tarafından üretilen, patojenlerin büyümesini ve yaşam aktivitelerini engelleyen kimyasal maddelerdir [1]. Antibiyotikler aynı zamanda en büyük kirletici grupları arasında yer almaktadır [2]. Son yıllara bakıldığında antibiyotik kullanımı dünyada oldukça yaygınlaşmıştır. İnsanlar ve hayvanlar aldıkları antibiyotikleri idrar ve dışkı yoluyla vücutlarından atmaktadırlar ve bu durum farmasötik kökenli antibiyotiklerin çevreye salımına neden olmaktadır [3]. Çok küçük derişimler olsa dahi antibiyotik kalıntılarının çevreye risk taşıdığı belirtilmektedir [4]. Tetrasiklinler, antibiyotikler arasında geniş bir etki yelpazesine sahiptir, *streptomyces aureofaciens*'ten izole edilmiş antibakteriyel maddelerdir [5]. Tetrasiklin dahil birçok antibiyotiğin yaygın olarak kullanılması atıksularda ciddi seviyede antibiyotik kalıntılarının tespit edilmesine neden olmaktadır [6]. Bu ortamlarda antibiyotiğe karşı dirençli bakteri türleri meydana gelmektedir ve doğrudan veya dolaylı olarak hastalıklara neden olan bu bakterilerin çoğalmasına sebebiyet vermektedir [7]. Bu bakteriler antibiyotiğe karşı dirençli olacağından önüne geçilmesi güç

olacak zararlar verecektir. Antibiyotik kullanımının bilinçsiz bir şekilde tüketilmesinin önüne geçilmelidir. Ayrıca atıksulardan antibiyotiklerin giderilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [3]. Ekolojik dengenin bozulmaması ve insan sağlığını tehdit edecek olumsuzlukların yaşanmaması için atıksuların deşarj edildiği ortamlarda uygun arıtma yöntemleri kullanılmalıdır. Biyolojik oksidasyon, adsorpsiyon, flotasyon, kimyasal koagülasyon, UV fotokimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal işlemler gibi çeşitli arıtma yöntemleri mevcuttur. Elektrokimyasal yöntemler, atıksuların arıtımında uygulanması kolay ve etkili bir yöntemdir. Elektrokimyasal yöntemlerden biri olan elektrokoagülasyon işlemi, atıksuların içerdiği zor ayrışan organik ve inorganik kirleticileri gidermede oldukça etkilidir [8]. Bu çalışmanın amacı, hibrit alüminyum-demir elektrotlar kullanılarak farklı elektrolit tiplerinde biyolojik olarak dirençli tetrasiklin antibiyotiğinin elektrokoagülasyon ile gideriminin araştırılmasıdır. Tetrasiklin başlangıç derişimi, elektrolit derişimi, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin elektrokoagülasyon yöntemi üzerine etkisi incelenerek giderim koşullarının cevap yüzey yöntemi kullanılarak optimize edilmesi sağlanmıştır.

Yöntem

Elektrokimyasal reaksiyonların yürütüldüğü deneyler, cevap yüzey yöntemi kullanılarak Design-Expert® 12 istatistiksel yazılımı kullanılarak tasarlanmıştır. Bağımsız değişkenler; tetrasiklin başlangıç derişimi 200-1000 mg/L, elektrolit (NaCl, Na_2SO_4) derişimi 2-10 g/L, akım yoğunluğu 4-20 mA/cm^2 ve reaksiyon sıcaklığı 20-60 °C aralığında incelenmiştir. Anot ve katot olarak hibrit alüminyum-demir (Al-Fe) elektrotlarının kullanılmasıyla yapılan elektrokoagülasyon işlemi 600 mL hacminde olan kesikli reaktör sisteminde incelenmiştir. Reaksiyon ortamının homojenliği için 500 rpm'de çalıştırılan mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Kriyostatik su banyosundan sağlanan suyun peristaltik pompayla reaktör ceketinde dolaştırılmasıyla reaksiyon ortamının sıcaklığı kontrol edilmiştir. Akım, programlanabilir voltaj/akım kontrollü doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizi için reaktörden alınan örneklerin içinde bulunan CI- iyonlarının, KOİ test kitinde bulunan Ag^+ katalizörü ile etkileşime girerek yanlış sonuçlara neden olmasını engellemek amacıyla, test kitlerine HgSO4 tartılarak eklenmiştir. Daha sonra test kitleri vorteks karıştırıcı ile karıştırılarak 148ºC'de 2 saat süresince termoreaktörde tutulmuştur. Termoreaktörden alınan kitler, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra KOİ derişimleri ölçülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmada, tetrasiklin başlangıç derişimi, elektrolit derişimi, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığı değişkenlerinin KOİ giderimi ve enerji tüketimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elektrolit tipi KOİ giderimi üzerinde önemli bir rol oynamıştır. NaCl elektroliti genellikle daha yüksek KOİ giderimi sağlarken Na_2SO_4 elektroliti daha düşük KOİ giderimi değerleri göstermiştir. Elektrolit derişimin KOİ giderimi üzerindeki etkisi incelendiğinde, elektrolit derişimi arttıkça KOİ giderimi artmıştır. Tetrasiklin başlangıç derişiminin artması genel olarak daha yüksek KOİ giderimleri sağlamıştır. Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerindeki etkisinin sonuçlarına bakıldığında belirgin bir etkisi olduğu görülmektedir. NaCl elektroliti kullanıldığında yüksek akım yoğunlukları genellikle daha yüksek KOİ giderimi sağlamıştır. Ancak, Na_2SO_4 elektroliti kullanıldığında akım yoğunluğu arttıkça KOİ giderimi

azalmıştır. Reaksiyon sıcaklığının, NaCl ve Na_2SO_4 elektroliti varlığındaki kıyaslaması yapıldığında NaCl elektrolitinde daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir.

Tetrasiklin başlangıç derişiminin enerji tüketimi üzerindeki etkisi incelendiğinde; derişimin artmasıyla enerji tüketiminde azalma görülmüştür. Elektrolit derişiminin artmasıyla enerji tüketiminin azaldığı görülmüştür. NaCl elektroliti kullanımı daha düşük enerji tüketimine yol açarken Na_2SO_4 elektroliti kullanımı enerji tüketimini arttırmaktadır. Akım yoğunluğu arttıkça enerji tüketiminin arttığı görülmüştür. NaCl elektrolitin kullanılmasıyla akım yoğunluğunun artışı ile elde edilen enerji tüketimleri Na_2SO_4 elektrolitin kullanıldığında elde edilen değerlerden daha düşüktür. Reaksiyon sıcaklığının artışıyla genellikle enerji tüketiminde bir azalma görülmüştür. Çalışmada, NaCl elektroliti varlığında KOİ giderimi %65.87-89.38 aralığında ve Na_2SO_4 elektroliti varlığında KOİ giderimi %61.26-83.72 aralığında elde edilmiştir. Enerji tüketimi, NaCl elektroliti varlığında 3.95-102.89 kWh/kg KOİ giderimi ve Na_2SO_4 elektroliti varlığında 5.64-232.65 kWh/kg KOİ giderimi olarak hesaplanmıştır. NaCl elektrolitinin kullanımı, Na_2SO_4 elektrolitine göre daha yüksek KOİ giderimi ve daha düşük enerji tüketimi için daha verimli sonuçların elde edilmesini sağlamıştır.

Teşekkür:

Bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (MEÜ BAP) tarafından 2019-3-TP2-3823 proje numarası ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokoagülasyon, Alüminyum-demir elektrot, Tetrasiklin, Atıksu arıtımı

Kaynakça

[1]. Chen, M., Zhu, M., Zhu, Y., Wang, D., Li, Z., Zeng, G. ve Xu, P. (2019). Collision of emerging and traditional methods for antibiotics removal: Taking constructed wetlands and nanotechnology as an example. *NanoImpact,* 100175.

[2]. Li, F., Chen, L., Bao, Y., Zheng, Y., Huang, B., Mu, Q., Feng, C. ve Wen, D. (2020). Identification of the priority antibiotics based on their detection frequency, concentration, and ecological risk in urbanized coastal water. *Science of the Total Environment.*

[3]. Chaturvedi, P., Giri, B. S., Shukla, P., ve Gupta, P. (2020). Recent advancement in remediation of synthetic organic antibiotics from environmental matrices: Challenges and Perspective. *Bioresource Technology*, 124161.

[4]. Zhang, S., Yang, Y.-L., Lu, J., Zuo, X.-J., Yang, X.-L. ve Song, H.-L. (2020). A review of bioelectrochemical systems for antibiotic removal: Efficient antibiotic removal and dissemination of antibiotic resistance genes. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101421.

[5]. Yu, F., Li, Y., Han, S. ve Ma, J. (2016). Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere,* 153, 365–385.

[6]. Russell, J. N., ve Yost, C. K. (2020). Alternative, Environmentally Conscious Approaches for Removing Antibiotics from Wastewater Treatment Systems. *Chemosphere,* 128177.

[7]. Saima, S., Fiaz, M., Zafar, R., Ahmed, I. ve Arshad, M. (2020). Dissemination of antibiotic resistance in the environment. *Antibiotics and Antimicrobial Resistance Genes in the Environment,* 99–116.

[8]. EPA, 2001. Emergency Planning and Community Right to know Act Section 313 Guidance for Reporting Toxic Chemicals: Pesticides and Other Persistent Bioaccumulative Toxic (PBT) Chemicals.

DOĞAL $NAHCO_3$ KAYNAK SUYU İÇİN ÖTEKTİK DONMA KRİSTALİZASYONU UYGULANABİLİRLİĞİ

Elif Genceli Güner* & Emek Yüksek

Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
gencelie@itu.edu.tr

Özet

Ötektik Donma Kristalizasyonu (ÖDK), yüksek yoğunlukta tuz içeren çözeltilerden su ve tuzun ayrılması için kullanılan, yakın zamanda gelişen bir teknolojidir. Sisteme fazladan çözücü/çöktürücü eklenmeden, sulu çözeltileri saf buz ve saf tuz olarak ayırabilen, enerji açısından oldukça verimli bir yöntemdir. Yöntemin önemli bir diğer üstünlüğü, aynı anda hem buz hem de tuz üretebilmesidir.

Sadece entalpiler karşılaştırıldığında, buzun kristallenme gizli ısısı (6.01 kJ/mol), suyun buharlaşma gizli ısısından (40.65 kJ/mol) altı kat daha düşüktür [1]. Bu nedenle, buharlaşma için gereken enerji, suyu dondurmak için gereken enerjiden önemli ölçüde pahalıdır. Donma kristalizasyonu prensiplerini uygulayan ÖDK, bu açıdan önemli bir avantaja sahiptir.

Bu çalışmada, doğal kaynaklardan elde edilen sodyum bikarbonat bakımından zengin sulu çözelti ele alınmış, ön derişikleştirme için alternatif yöntemler irdelenmiş ve ötektik donma kristalizasyon yöntemi ile ayrıştırılması incelenmiştir. Ötektik sıcaklık ve konsantrasyon belirlenmiş; tuz ve buz ürününün özellikleri tanımlanmış, bu ürünlerin boyut ve safsızlık içerikleri ölçülmüş ve ötektik donma kristalizasyonu teknolojisinin sadece enerji ihtiyacı göz önüne alınarak NaHCO3-H2O sistemi için ekonomik bir değerlendirmesi yapılmıştır.

Problem Durumu

Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) günlük yaşamımızda sıklıkla yer almaktadır. Yaygın olarak mutfakta, tıpta, temizlik ürünü olarak, kişisel bakım ürünlerinde, yangın söndürme cihazlarında, pH düzenleme ve tarımsal uygulamalar amacıyla kullanılmaktadır. Çok yönlülüğü, ucuza satın alınabilirliği ve kullanılabilirliği, farklı endüstrilerde ve günlük faaliyetlerde geniş uygulama yelpazesine katkıda bulunur.

Hali hazırda kullanılan büyük ölçekli sodyum bikarbonat üretim yöntemlerine alternatif, sürdürülebilir ve daha ekonomik süreçlerin geliştirilmesi ve uygulaması önemlidir. Bu yeni teknolojilerde ürün verimliliği ve saflığını en yüksek seviyede tutulurken ekonomik açıdan ucuza mal etmesi amaçlanmaktadır. Prosesin karmaşık basamak ve ekipmanlardan da arındırılıp çevre kirliliği protokollerine karşı duyarlı olmasına dikkat edilmelidir.

Bu çalışmada, doğal sulu kaynaktan $NaHCO_3$ tuzu ve buzun geri kazanılması için yukarıda belirlenen tanıma paralel yenilikçi bir yöntem olan Ötektik Donma Kristalizasyon metodunun uygulanma

potansiyelinin araştırması hedeflenmektedir. Pek çok ürün için ham madde olan, sodyum bikarbonat tuzunun ülkemizde yüksek safsızlık ve verimde ucuza üretilmesi, ham madde ihracatını azaltıp nihai ürünlerin fiyatlarına olumlu olarak yansıyacaktır.

Yöntem

Deneyler İTÜ-Kimya Mühendisliği Bölümü soğuk odasında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında kristalizörden ısı kaybını önlemek ve optik gözlem sırasında kristal izolasyonunu sağlamak için soğuk oda sıcaklığı 0 ile -10 ℃ arasında tutulmuştur.

Doğal kaynaklı besleme çözeltisinin iyon içeriği, IC ve ICP-MS analizi kullanılarak belirlenmiştir. Çözelti ağırlıkça %0.77 $NaHCO_3$ ve ayrıca toplamda 3100 ppm civarında Cl, SO_4, NO_3, F, K, Mg ve Ca iyonları içermektedir. Seyreltik besleme çözeltisine ÖDK öncesinde derişikleştirme işlemi uygulanmıştır.

Bu çalışma, ceketli bir reaktör içine yerleştirilen 1 litrelik beher kristalizatör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ceketli reaktör, Lauda Proline RP890C soğutma makinesi sayesinde etil alkol kullanılarak dolaylı olarak soğutulmuştur. Deney sırasında sıcaklık değişimlerini ölçmek için LXI 349772A Agilent multimetreye (±0.01 ºC) bağlı üç sıcaklık termistörü kullanılmış [2] ve veriler her 10 saniyede bir kaydedilmiştir. Bunlardan ikisi beher kristalizördeki çözelti sıcaklığını ölçerken, üçüncüsü ise beher ve ceketli reaktör arasındaki etil alkol soğutucu akışkanın sıcaklığını tespit etmiştir.

Oda sıcaklığında soğutulup ötektik sıcaklık ve konsantrasyona ulaşılan çözeltide NaHCO3 ve buz kristalleri büyütülmüştür. Bu buz ve tuz kristalleri, filtre edilip soğuk odada izole edilmiş ve kristal boyutlarını ölçmek için Olympus BH2 mikroskobu kullanılmıştır. Solüsyon konsantrasyonu ölçümleri titrasyon [3] yoluyla yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Buz kristalizasyonu ekzotermik bir reaksiyon olduğu için ani sıcaklık artışından nükleasyon noktası grafikten gözlenmiştir. Soğutmanın devam etmesi ile sistem tuzun oluşumu için de doygunluğa erişip, -2.8 °C' de ve ağırlıkça %6.3 NaHCO3 çözelti bileşiminde sistem ötektik sıcaklık ve konsantrasyona ulaşılmıştır. Literatürde ikili saf $NaHCO_3$-H_2O sistemi için ötektik noktanın -2.23 °C ve ağırlıkça %6.27 $NaHCO_3$ olduğu bildirilmektedir [4, 5]. Bu çalışmada, ötektik koşullara ulaşıldıktan sonra, NaHCO3 tuzu ve buz kristallerinin büyüme hızlarının araştırılması için çözelti farklı aşırı doygunluklarda ve kalma sürelerinde reaktörde tutulmuştur.

XRD Analizi, ÖDK altında nahkolit kristalinin oluşumunu doğrulamıştır. Hem buz hem de tuz kristalinin 10 ppm'den daha az safsızlık içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Saatte 10 kg beslenen doğal sulu akımın ÖDK öncesi donma konsantrasyonu ile ön konsantrasyon işlemine tabii tutulması için gereken toplam enerji ihtiyacının 107 kWh olduğu hesaplanmıştır. Bu ön derişikleştirme işleminde ters ozmoz kullanılıp ağırlıkça %5 tuz içeriğine ulaşılması durumunda ise gereken enerji bir önceki işlemin sadece %2.5'u olduğu tespit edilmiştir.

Ötektik koşullar altında bu çalışmadan elde edilen buz ve $NaHCO_3$ tuzunun büyüme oranları sonuçlarına dayanarak, ön konsantrasyon işlemine tabii tutulmuş doğal çözelti, 1 ºC aşırı doygunluk ve 1 saat kalma süresinde optimum ÖDK çalışma koşulları olarak işleme tabi tutulmuştur. Hesaplamalar, ÖDK yöntemi ile doğal çözeltiden 17.5 g/h $NaHCO_3$ tuzu ve 490 g/h buz geri kazanmak için sadece 0.1 kWh enerjiye gereksinim duyulduğunu göstermiştir.

Sadece enerji gereksinimleri temel alındığında, yaklaşık %5 sodyum bikarbonat içeren bir çözeltiden ÖDK yöntemi ile $NaHCO_3$ kristallerinin üretimi 1.15 $/kg olarak hesaplanmıştır. Araştırmalar, doğal kaynaklardan temin edilen çözeltinin ters ozmos ile ön konsantrasyonunun ardından Ötektik Donma Kristalizasyonu ile kolayca, başarılı bir kombinasyon oluşturabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Ötektik Donma Kristalizasyonu, $NaHCO_3$, Su, Ayırma

Kaynakça

[1] Genceli F E, Scaling - up Eutectic Freeze Crystallization. PhD Thesis. Technical University of Delft, The Netherlands, 2008.

[2] Güner F E G, Wåhlin J, Hihne M, Kjelstrup S, The temperature jump at a growing ice – water interface. Chemical Physics Letters, 2015, 622, 15 - 19.

[3] Van Spronsen J, Pascual M R, Genceli F E, Trambitas D O, Evers H, Witkamp G J, Eutectic freeze crystallization from the ternary Na2CO3 – NaHCO3 – H2O system: A novel scraped wall crystallizer for the recovery of soda from an industrial aqueous stream, Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88 (9), 1259 - 1263.

[4] Pascual R M, Trambitas D, Saez Calvo E, Kramer H., Witkamp G J, Determination of the eutectic solubility lines of the ternary system NaHCO3 – Na2CO3 – H2O, 2010, Chemical Engineering Research and Design, 88, 1365 - 1371.

[5] Pascual R M, Physical Aspects of Scraped Heat Exchanger Crystallizers: An Application in Eutectic Freeze Crystallization, PhD Thesis. Technical University of Delft, The Netherlands, 2009.

CEVİZ DIŞ KABUĞU VE ANTEP FISTIĞI DIŞ KABUĞU HAMMADDELERİNİN FARKLI ISITMA HIZLARINDA KARBONİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU.

Yunus Önal [1,*], Ali Ender Kuyucu [2] & Ahmet Selçuk [3]

[1] Kimya Mühendisliği Inönü Üniversitesi
[2] Kimya Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
[3] Fen Bilgisi Öğretmenliği Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
yunus.onal@inonu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada Antep fıstığı ve ceviz dış kabukları ilk hasat zamanı temin edilmiş olup laboratuvar atmosferinde kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmıştır. Her iki örnek 500oC sıcaklıkta 5 ve 10oC/dakika ısıtma hızlarında 100 ml/dakika azot akış hızında maksimum sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Katı biyoçar (karbonize katı) ve toplam yanabilen (piroliz sıvısı+piroliz yağı) verimleri ağırlıkça hesaplanmıştır. Karbonize katının karakterizasyonu için FTIR, XRD, SEM ve elementel analiz teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca kül analizleri yapılmıştır. Ham örneklerin fonksiyonel gruplarca zengin organik bileşenlerden oluştuğu hem amorf hem de kristalin birimler içerdiği, yüzey morfolijisinin homojen birimlerden oluştuğu belirlenmiştir. Karbonize örneklerin fonksiyonelliğinin azaldığı, amorf birimlerin arttığı ve yüzey morfolojisinde gözenekliliğin oluştuğu belirlenmiştir. Karbonizasyon işlemi termal olarak inert atmosferde makromoleküler yapıda yapısal düzenleme olduğundan bu durum beklenen bir sonuçtur. Elementel analiz sonuçlarına göre karbonizasyon sonucu karbon oranı CDK örneğinde ağırlıkça %28.87 AFDK örneğinde %13.18 oranında artış göstermiştir. AFDK örneğinde azotlu birimlerin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Meyvelerin en dış kabuğu selülozik yapılarca sert kabuklara göre düşük içeriğe sahip olduğundan karbon oranının fazla artış göstermemesi bej-klenen bir sonuçtur.

Problem Durumu

Artan şehirleşme; endüstrileşme, nüfus yoğunluğu, tüketimin merkezileşmesi, polimer endüstrisindeki artan üretim, dünya genelinde ortalama 1 kg çöp/kişi gün atıkların günümüzde ve gelecekte dünyamızın dolayısıyla hem insanlığın hem de canlı yaşamın geleceği için ne kadar büyük bir tehlike oluşturabileceği konusunda çok büyük ipuçları vermekledir. Bu durumun belki de en önemli avantajı tarımın endüstrileşmesi sonucu tarımsal atıkların (biyokütle) endüstriyel bir hammadde ve gelecekte kimya endüstrisinin en önemli hammadde kaynağı olma yolunda güçlü bir yere sahip olacağını göstermektedir. Başlangıçta halen biyokütle doğrudan yakılarak enerji üretiminde kullanılmaktadır. Biyokütle atıkları genel olarak termal işlemler (300-1600°C) karbonize edilirken karbonize katı ürün yanında piroliz yağı ve piroliz gazı elde edilmektedir. Bu proseste karbonize katı aktif karbon üretiminde, demir çelik endüstrisinde, tarımda, hayvancılıkta, diğer biyokütle talaşları ile preslenerek yakıt olarak kullanılmaktadır. Piroliz yağı pestisit ve herbisit olarak tarımda kullanılırken piroliz gazı

yakıt olarak ve/veya kimyasal üretiminde endüstriyel proseslerde kullanılmaktadır. Son yıllarda biyokütle hidrotermal (HTC) işlemle su kullanılarak düşük sıcaklıklarda reaktör içerisinde kimyasal üretiminde kullanılabilirliği açısından değerlendirilmektedir.

Yöntem

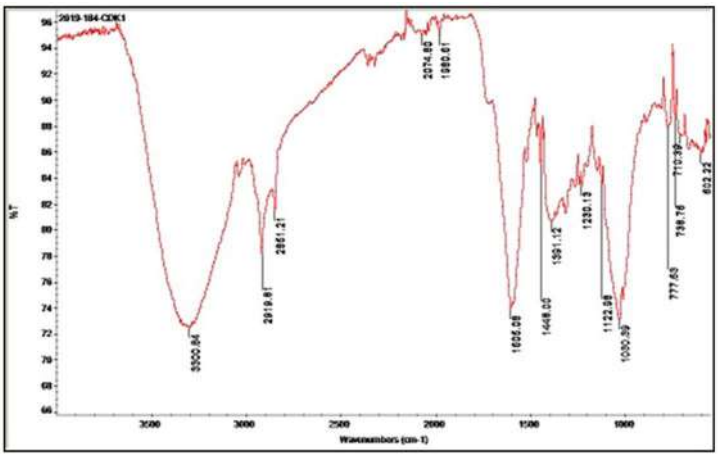
Mevsimsel olarak hasat zamanı Antep fıstığı dış kabuğu ve ceviz dış kabuğu temin edilerek laboratuvar atmosferinde kurutulmuştur. Ceviz dış kabuğu CDK ve Antep fıstığı dış kabuğu AFDK olarak kodlanmıştır. Numuneler hiçbir ön işleme tabi tutulmadan orijinal şekli ile kullanılmıştır.

Bu çalışmada karbonizasyon işlemi için 3 bölge ısıtmalı rampalı silindirik fırın kullanılmıştır. Silindirik fırın içerisine çelik reaktör yerleştirilmiş olup numuneler çelik küvetler içerisine konulmuştur. Bu sistemde kg mertebesinde numune çalışılabilmektedir. Karbonizasyon koşullarında oda sıcaklığına soğutulan örnekler sistemden çıkartıldıktan sonra öğütülerek karakterizasyon için plastik kaplarda saklanmıştır. Karakterizasyon için FTIR, XRD, SEM ve elementel analiz teknikleri kullanılmış olup analizler İnönü Üniversitesi İBTAM laboratuvarlarında yapılmıştır. Kül tayini 650oC sıcaklıkta Protherm kül fırını kullanılarak yapılmıştır. FTIR analizinde Perkin Elmer Spectrum One brand, XRD analizi Rigaku RadB-DMAX II computer controlled X-ray diffractometer sisteminde, SEM analizi Leo EV040 scanning electron microscope sisteminde ve elementel analiz CHNS-932 (LECO) sisteminde yapılmıştır.

Örneklerin kül tayinleri 650ºC sıcaklıkta kül fırınında yapılmıştır.

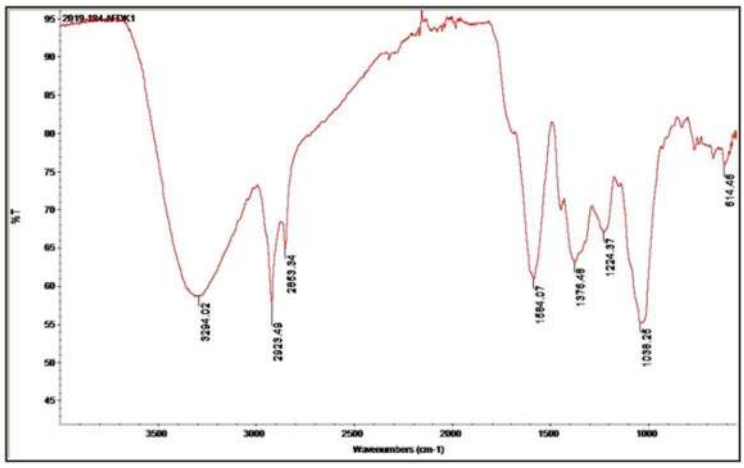
Beklenen/Geçici Sonuçlar

CDK örneğinin karbonizasyon sıcaklığında 5ºC/dakika ısıtma hızında karbonize katı verimi ağırlıkça %33.87 ve 10oC/dakika ısıtma hızında %36.57 olarak belirlenmiştir. AFDK için ise 5oC/dakika ısıtma hızında ağırlıkça % %28.00 ve 10ºC/dakika ısıtma hızında %29.08 olarak belirlenmiştir. Yanabilir ürün verimleri sırasıyla CDK için ağırlıkça %66.13 ve %63.43, AFDK için sırasıyla %72.00 ve %70.92 olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. Ham cevizi dış kabuğuna ait FTIR spektrumu.

Şekil 2 incelendiğinde; 3300 cm^{-1} civarında görülen yayvan pik hidrojen ve karbona bağlı –OH ve aromatik ve inorganik yapıdaki –OH gruplarına ait gerilmelere aittir. 2850 ve 2919 cm^{-1} civarında görülen pik alifatik C-H gerilimlerine ait olup, 3000 cm^{-1} civarında zayıf da olsa görülen pik aromatik C-H gerilmelerine aittir. 1605 cm^{-1} civarında görülen geniş keskin pik lignin yapısındaki aromatik halka gerilmesi yanında C=O grubuna ait gerilmelere aittir. 1030 cm^{-1} civarında görülen pik ise organik C-O, C-O-C ve inorganik yapıdaki M-O, M-O-M yapılarına aittir.



Şekil 3. Ham Antep fıstığı dış kabuğuna ait FTIR spektrumu.

Şekil 3 incelendiğinde; 3294 cm^{-1} civarında görülen yayvan pik suya ait –OH ve aromatik ve inorganik yapıdaki –OH gruplarına ait gerilmelere aittir. 2853 ve 2923 cm^{-1} civarında görülen pik alifatik C-H gerilimlerine ait olup, 3000 cm^{-1} civarında zayıf da olsa görülen pik aromatik C-H gerilmelerine aittir. 1584 cm^{-1} civarında görülen geniş keskin pik lignin yapısındaki aromatik halka gerilmesi yanında C=O grubuna ait gerilmelere aittir. 1376 cm^{-1} civarındaki pik selülozik yapının tümüne ait C-H gerilmesine aittir. 1038 cm^{-1} civarında görülen pik ise organik C-O, C-O-C ve inorganik yapıdaki M-O, M-O-M yapılarına aittir.

Karbonize örneklerin FTIR spektrumu incelendiğinde ısıl işlem sonucu fonksiyonel grupların yapıdan büyük oranda ayrıldığı görülmektedir. Isıl işlem sonucu elementel analiz sonuçlarına göre karbon oranı arttıkça başta azot ve oksijen oranının azaldığı görülmektedir. Bunun sonucu başta 3300 cm-1 gerilmesi büyük oranda azalma göstermiştir. Benzer şekilde 1038 cm-1 gerilmesi ne ait pik şiddeti azalma göstermiştir.

5 ve 10ºC /dakika ısıtma hızlarına göre karbonize örnekler içerisinde CDK ve AFDK örnekleri ham örneğe nazaran karbon açısından sırasıyla ağırlıkça %28.87 ve %13.18 ile %20.67 ve %24.79 oranlarında artış göstermektedir. Hidrojen oranındaki azalma sırasıyla CDK için %63.42 ve %65.23 iken AFDK için sırasıyla %67.74 ve %65.50 değerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Oksijen için CDK örneğindeki azalma sırasıyla %15.48 ve %9.22 iken AFDK örneği için %2.04 ve %14.00 değerindedir.

Anahtar Kelimeler: biyokütle, ceviz dış kabuğu, Antep fıstığı dış kabuğu, karbonizasyon,

Kaynakça

1. Kuyucu A. E. Production, *Applications and Characterizatıon of activated carbon with chemical and physical activation methods from walnut and Antep peanut external shell*. Phd Thesis. 2022. Yüzüncü Yıl University, Department of Science, Van.

2. Gündoğdu A. *Activated carbon production from factory tea waste, characterization and adsorption properties*. PhD Thesis. 2010. Karadeniz Technical University, Institute of Life Sciences, Trabzon.

3. Jahan İbadullayeva, Klara Jumaniyazova, Sina Azimzadeh, Selim Canıgür, Ferhan Esen. Effects of Environmental Pollution on Human Health. *Turkish Medical Students Research Magazine*. 2019;**1**(3): 52-58.

4. Küçük İ. *Activated Carbon Production with the feature of Carbon Molecular Sieve by using Carbon Dioxide from Different Biomasses and its Applications*. Phd Thesis. 2019. İnönü University, Institute of Life Sciences, Malatya.

5. Önal E. *Pyrolysis of Different Biomasses and Their Synthetic Polymers. Determination of Product Properties*. PhD Thesis. 2007. Anadolu University, Institute of Life Sciences, Eskişehir.

6. El Bassam N. Handbook of bioenergy crops: a complete reference to species, development and applications. *Routledge*. 2010; **20**:10-24.

7. McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*. 2002; **83**(1): 37-46.

8. Açıkalın K. *Pyrolysis of Various Biomass Waste Materials and Analysis of The Products Obtained*. Phd Thesis. 2010. Yıldız Technical University, Institute of Life Sciences, İstanbul.

BİYO-ESASLI KOLOFON İÇEREN TERMOPLASTİK AKRİLATLAR VE UYGULAMALARI

Elif Cerrahoğlu Kaçakgil [1,*], Aleyna Turanlı [2] & Cemil Dızman [2]

[1] Izel Kimya Arge Merkezi Izel Kimya
[2] Izel Kimya Arge Merkezi Izel Kimya Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi
elif.kacakgil@izelkimya.com.tr

Özet

Son yıllarda, petrol türevli polimerlerin artan üretim maliyetlerinin yanı sıra çevreye ve insan sağlığına verdiği zararlar göz önüne alındığında yenilenebilir hammaddelere olan ilgi giderek artmaktadır. Biyo-esaslı ve yenilenebilir hammaddde kaynakları arasında kolofon, sağladığı avantajlar nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Kolofon, özellikle çam olmak üzere iğne yapraklı ağaçlardan hasat edilen oleoresinin (terebentin) damıtılması ile elde edilen bir maddedir. Elde edilme yöntemine bağlı olarak sakız (gum) reçinesi ve tallol kaynaklı olmak üzere temelde iki tür kolofon mevcuttur. 2019 yılı verilerine göre yıllık üretiminin 1,2 milyon ton olduğu bilinmektedir. İyi yapışma ve su geçirmezlik özellikleri sayesinde mürekkep, ilaç, sabun, kauçuk, kâğıt, boya ve kaplama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Akrilik reçineler, termoplastik ve termoset reçineler olarak gruplandırılabilir. Termoplastik akrilik reçineler ısıyla yumuşayabilen reçinelerdir. Renk ve parlaklık, alkali ve oksidasyon dayanıklılığı, sertlik, yapışma ve film ömrü gibi özellikleri çok yüksek ve kaplama formülleri arasında seçkin bir yeri olan reçinelerdir [1-4]. Bu çalışmada, biyo-esaslı sakız reçinesinin (gum rosin) akrilatlama çalışması ile termoplastik bir akrilik reçine elde edilmiş ve performans özellikleri incelenmiştir.

Problem Durumu

Genellikle boya formülasyonlarında bağlayıcı olarak görev alan termoplastik akrilik reçineler, ısı uygulaması ile yumuşayan ve yeniden şekillendirilebilen, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Tek komponentli akrilik reçineler, sağladıkları uygulama kolaylığı, hızlı kürlenme ve hızlı kuruma özellikleri sayesinde endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Genel olarak yol çizgi boyalarında, yüzey kaplamalarında ve sprey boyalarda kullanılmaktadırlar. Renk ve parlaklık, alkali ve oksidasyon dayanıklılığı, sertlik, yapışma ve film ömrü gibi özellikleri çok yüksek ve kaplama formülleri arasında seçkin bir yeri olan reçinelerdir. Termoplastik boyalar uygulamaya uygun sıcaklıklarda ısıtılarak özel makineler vasıtasıyla serme veya püskürtme sistemi ile tatbik edilir. Termoplastik boyalar ısı ile faz değiştirip şekillenebilen, bu değişimi birden fazla kez gerçekleştirebilen ve bu esnada özelliklerini yitirmeyen, içerisindeki özel katkı maddeleri ile ışığı yansıtan bir üründür. Boya formülasyonunun önemli bir oranını son ürün özelliklerinin de belirleyen reçine oluşturur. Yüksek tonajlı üretimleri dikkate alındığında petrol kaynaklı bileşenler yerine biyo-esaslı kaynakların ikame olarak ya da yeni özellikler kazandırmak ve ürün performansını arttırmak üzere kullanılması

sürdürülebilirlik çalışmaları için büyük önem taşımaktadır. Bu konuda literatürde yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

Yöntem

Termoplastik üretiminde kullanılan en temel bileşenler monomer yapı taşlarıdır. Radikalik zincir polimerizasyon tekniğiyle sentezlenen termoplastik akrilik reçineler için stiren, metil metakrilat, etil metakrilat, bütil akrilat, bütil metakrilat, akrilik asit, metakrilik asit gibi petrol türevi bileşenler kullanılmaktadır. Bu bileşenlerin yanında biyo-esaslı monomerlerin kullanılması ile ürüne yeni özellikler kazandırılması ve toplam katı oranında petrol esaslıların miktarının azaltılması amacıyla farklı oranlarda kolofon kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilecektir. Elde edilen ürünün fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA/DSC) ve Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile yapılmıştır. Sentezlenen termoplastik reçine kullanılarak vernik ve boya formülasyonları hazırlanmıştır. Reçinenin ve hazırlanan vernik ile boyaların katı (%), viskozite (cP), dokunma kuruması (dk), kap ömrü (dk), parlaklık özellikleri kontrol edilmiştir. Hazırlanmış olan vernik ve boyaların performans değerlendirmeleri yapışma özelliği için Pull Off Testi, yüzey sertliği için Pendulum Sarkaç Sertliği Testi, aşınma özelliği için Taber Aşınma Testi, korozyon direnci özelliği için Tuz Sprey Testi, darbe dayanımı için Darbe Testi ile yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Küresel termoplastik reçine pazarının, 2020'de 8,786 milyar ABD dolarından, tahmin dönemi boyunca %5,93'lük bir YBBO ile 2027'de 13,150 milyar ABD dolarına ulaşacağı tahmin edilmektedir. Reçine tipine göre, küresel termoplastik reçine pazarı polipropilen, poliamid, polibütilen tereftalat, polifenilen sülfit, polikarbonat ve diğerlerine ayrılabilir. Örneğin Polifenilen Sülfür segmentinin savunma, havacılık ve otomotiv gibi çeşitli sektörlerde genişleyen uygulamalar nedeniyle en hızlı YBBO'da büyümesi beklenirken, poliamid segmentinin gelir açısından en büyük pazar payına sahip olması bekleniyor. Pazarın büyümesi, sahip olduğu şekli değiştirme ve geri dönüştürülebilme özelliklerinin yanı sıra çevre dostu olarak çalışmaların geliştirilmesi ile de desteklenmektedir. Biyo reçineler kısmen veya tamamen biyolojik kaynaklardan türetilen monomerlere dayalıdır. Bu reçineler, petrokimya bazlı bileşenleri bitki bazlı alternatiflerle değiştirdikleri için bir çekiciliğe sahiptir. Reçineler genellikle endüstri uzmanları tarafından biyo-bazlı çözümlerle değiştirilme konusunda en büyük potansiyele sahip olarak tanımlanmıştır. Kullanımları aslında petrokimyasalların kullanımından önceye dayanmaktadır. Ancak günümüzde üretilen boya ve verniklerin çoğu fosil hammaddelere dayanmaktadır. Sadece birkaç yıl önce bir yenilik olan biyo reçineler hızla ana akım haline gelmiştir [5-8]. İlgili çalışma çıktısı olarak; çevreye ve insan sağlığına karşı olumsuz etkiler gösteren petrol türevli kimyasallar yerine yenilenebilir kaynaklardan biyo-esaslı bir reçine elde edilmiştir. Sakız reçinesi içeren ürünün boya ve vernik formülasyonları incelenmiştir. İyi yapışma ve su geçirmezlik özellikleri sayesinde mürekkep, ilaç, sabun, kauçuk, kâğıt, boya ve kaplama alanlarında kullanım potansiyeli olduğu bilinen bu bileşenin son ürün üzerinde esneklik özelliklerinde ve yapışma performansında artış sağlaması beklenmektedir. Sakız reçinesi, hidrokarbon bakımından zengin oluşu nedeniyle hidrofobik bir özelliğe sahipken yapıdaki hidrofenantren, reçinenin termal özelliklerini arttırmaktadır. Bu çalışmada, akrilik monomerler ile

modifiye edilmiş sakız reçinesinden elde edilen boya/vernik ürünlerinin fiziksel özellikleri (yapışma, parlaklık ve dokunma kuruma süresi) iyileştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akrilik, Biyo-esaslı, Boya, Kolofon, Vernik

Kaynakça

(1) Zheng, Yijun, et al. "Well-defined renewable polymers derived from gum rosin." *Macromolecules* 43.14 (2010): 5922.

(2) Soliman, Amal A., et al. "Characterization and evaluation of novel sustainable polymers derived from renewable rosin." Pigment & Resin Technology 51.6 (2022): 600-608.

(3) Gum Rosin Market Size, Growth Potential Analysis, Porters Analysis, Pricing Trend, Regulatory Landscape & Forecast, 2023 – 2032, Report ID: GMI3839.

(4) Çift Komponentli Akrilik Reçineler ve Kaplama Uygulamaları, s.48, TURKCOAT, Nisan-Mayıs 2023.

(5) Kugler, Szymon, et al. "Advances in rosin-based chemicals: the latest recipes, applications and future trends." Molecules 24.9 (2019): 1651.

(6) Rosin Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product, By Application, Regional Outlook, Competitive Strategies, And Segment Forecasts, 2019-2025.

(7) Rastogi, Vibhore Kumar, and Pieter Samyn. 2015. "Bio-Based Coatings for Paper Applications" Coatings 5, no. 4: 887-930. https://doi.org/10.3390/coatings5040887.

(8) Aqdas Noreen, Khalid Mahmood Zia, Mohammad Zuber, Shazia Tabasum, Ameer Fawad Zahoor, Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review, Progress in Organic Coatings, 91,2016, https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.018.

TETRASİKLİN GİDERİMİNDE SELÜLOZİK TiO_2 BİYOKOMPOZİTİNİN KULLANIMI

Mehmet Buğdaycı*, Nergiz Kanmaz & Pelin Demirçivi

Kimya Mühendisliği Yalova Üniversitesi
mehmet.bugdayci@yalova.edu.tr

Özet

Çalışmada, polimerik metal oksit hibrit kompoziti, bilyalı öğütücüde, etil selüloza (EC) TiO_2 eklenerek mekanik alaşımlama yöntemiyle sentezlenmiş ve sulu çözeltilerden tetrasiklin (TC) giderimindeki potansiyeli araştırılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin adsorpsiyon kapasitesi, izoterm, kinetik ve termodinamik parametrelerini, adsorban miktarı, temas süresi, çözelti pH'ı, sıcaklık etkisi, inert elektrolit etkisi ve farklı su ortamı etkilerini araştırmak için kesikli adsorpsiyon deneylerinde deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. Tüm sorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi Freundlich izoterm modeline göre uyum göstermiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 23.26 mg/g bulunmuştur. Sistem 480 dakikada %89 TC giderimi ile dengeye ulaşmış ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum sağlamıştır. pH etkisi deneylerinde, maksimum TC giderimi pH:6'da bulundu. Termodinamik parametreler, EC-TiO_2 üzerindeki TC adsorpsiyonunun endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Farklı su ortamı ve inert elektrolit etkisi birbiri ile uyumlu bulunmuştur. Ayrıca, sistemde herhangi bir iyon varlığında spesifik TC gideriminde bir azalma gözlemlendi. Diğer bir organik çevre kirleticisi olan metilen mavisi (MB) ve malahit yeşili (MG) azo boyalarının giderimi de incelenmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 105.7 mg g^{-1} ve 109.9 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Sorbent numuneleri ile TC arasındaki etkileşim mekanizmasını açıklamak için XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır.

Problem Durumu

Antibiyotiklerin insan ve hayvan tedavisinde artan kullanımı nedeniyle bunlarla ilgili araştırmalar önem kazanmıştır. Yeraltı suyu, yüzey suyu, içme suyu ve atık su dahil olmak üzere çeşitli su kütlelerinde düzenli olarak farklı miktarlarda tetrasiklin (TC) bulunmuştur [1]. Su ortamından etkili TC giderme tekniklerini araştırmak çok önemlidir. Bu amaçla, su arıtma tekniklerinin üç kategorisi vardır: biyolojik, fiziksel ve kimyasal. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, basit çalışma, düşük enerji tüketimi ve ikincil kirlilik olmaması gibi avantajlara sahiptir [2]. Titanyum dioksit (TiO_2) toksik olmayan, kararlı ve düşük maliyetli, etil selüloz ise selüloz türevlerinden lineer bir polisakkarittir. Adsorban olarak kullanılmak üzere inorganik dolgu maddeleri ile modifiye edilmiş bozunabilir doğal polimerlere izin verilmesi, su arıtımında değerli sonuçlar verir [3].

Toz parçacıklarının kuru öğütülmesi sırasında mekanik etkiler yüzeysel, yapısal ve morfolojik değişiklikler meydana getirmektedir [4]. Son zamanlarda bilyalı öğütme teknolojisi, gelişmiş kompozit bazlı malzemelerin sentezi için ekonomik, çevre dostu ve solvent içermeyen bir yöntem olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Zheng ve diğ. bilyalı öğütme yoluyla MgO modifiye edilmiş biyokömürü

sentezlediler ve sulu çözeltiden fosfat anyonu ve metilen mavisi boyasını uzaklaştırmak için bir adsorban olarak kullanmışlardır [5].

Çalışmada, mekanik alaşımlama tekniği ilk kez etil selüloz-TiO2 (EC-TiO2) kompoziti sentezlenmiştir. Etil selüloz biyopolimerinin adsorpsiyon potansiyeli düşüktür. Adsorpsiyona uygun aktif yüzey bölgeleri elde etmek için TiO_2 ile bilyalı öğütme işlemi uygulanmıştır. Kompozitin yapısını aydınlatmak için çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. EC-TiO2'nin adsorpsiyon etkinliğini ölçmek için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon işleminin kinetiğini tanımlamak için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon olan kinetik modeller kullanılmıştır. Adsorpsiyon karakteristiklerini belirlemek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Ayrıca TC adsorpsiyonu için pH etkisi, termodinamik çalışmalar, farklı su ortamı ve inert elektrolit deneyleri yapılmıştır. Sudan uzaklaştırılan TC'nin desorpsiyon çalışmaları farklı çözelti ortamlarında test edilmiş ve adsorbanların yeniden kullanım etkinlikleri sunulmuştur. Son olarak, boyalar gibi organik kirleticilerden EC-TiO_2 gideriminin etkinliği araştırılmıştır.

Yöntem

Malzemeler

Etil selüloz (etoksi içeriği %48-49.5), HCI (%37) ve titanyum(VI) oksit Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. Tetrasiklin Alfa Aesar'dan tedarik edilmiştir. NaOH, Merck Chemicals'tan temin edilmiştir.

Bilyalı öğütme yöntemiyle EC-TiO2 sentezi

EC:TiO_2 (1 g: 0,8 g) mekanik olarak ve 1:10 toz:bilya oranlı paslanmaz çelik bilyalı değirmen (Focucy Planet Bilyalı Öğütücü, F-P400) kullanılarak 400 rpm'de 5 saat karıştırıldı ve öğütülmüştür. Süre sonunda sentezlenen tozlar elenerek bilyalardan ayrıştırılmış ve daha sonra beyaz-gri hacimli EC-TiO_2 kompoziti elde edilmiştir.

EC-TiO_2'nin Karakterizasyonu

EC-TiO_2 kompozitleri XRD tekniği ile karakterize edildi. Kompozitte bulunan fazları belirlemek için X-ışını difraktometresi (BrukerTM D8 Advanced Series) kullanıldı.

Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorban miktarı, başlangıç TC konsantrasyonu, temas süresi, pH, farklı ortam, sıcaklık ve inert elektrolitlerin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkileri gözlendi. Araştırılan parametreler farklı aralıklarla şu koşullarda çalışılmıştır: adsorban miktarı (0,004–0,2 g), başlangıç konsantrasyonu (10-200 mg L-1), temas süresi (5–600 dk), çözelti pH'ı (2,0–12,0), farklı su ortam (distile su, içme suyu ve musluk suyu) ve sıcaklık (298–333 K). 20 mL 30 mg/L TC çözeltisi, belirli miktarda sorbent ile çalkalanmıştır, sorbent süzülmüştür ve denge TC konsantrasyonu, 360 nm'de spektrofotometre (PG Instruments T80 UV–Vis Spektrofotometre) ile ölçülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sonuç olarak, bilyalı öğütücüde EC biyopolimerine TiO2 ilave edilerek kompozit sentezlenmesinde hızlı, solventsiz ve kolay bir bağlanma yöntemi olan mekanik alaşımlama tekniği tercih edilmiştir. Adsorban miktarı arttıkça, toplam TC konsantrasyonu değişmediği için daha fazla adsorpsiyon bölgesi yeterince kullanılmayabileceği için katı/sıvı oranı 7,5 g/L'den büyük olduğunda sorbentin adsorpsiyon kapasitesi sabit kalmış ve deneyler 0,15 g adsorban miktarı ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon karakterinin çok katmanlı Freundlich modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Langmuir tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 23,26 mg/g'dir. TC antibiyotiğinin EC-TiO_2 denge süresine adsorpsiyonunun zamana bağlı değişim deneylerinde yola çıkılarak 480 dakikada ulaşılmıştır. İlk 120 dakikada adsorpsiyon hızı yüksektir ve bunun nedeni boş aktif yüzey bölgelerinin TC molekülleri ile hızla dolmasına bağlanmaktadır. 480 dakika sonunda, EC-TiO2'nin TC adsorpsiyon kapasitesi qe=3,65 mg/g'a (%90) ulaşmıştır. EC-TiO2 üzerinde TC adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden modele uygundur ve partikül içi difüzyonu içermektedir. Antibiyotik bileşiklerinde protonlanabilir grupların varlığı, ortam pH'ına göre farklı türler üretir. Bu nedenle, sulu çözeltideki TC türleri pH'a bağımlıdır ve aynı zamanda adsorban yüzeylerle etkileşimlerini de etkiler. pH'a bağlı TC adsorpsiyonunda pH 6.0'da maksimum uzaklaştırma sağlandı. Adsorpsiyon işlemi termodinamik olarak endotermik ve kendiliğinden olmuştur. Musluk suyu ve içme suyu çeşitli iyonlar ve organik maddeler içermektedir, bu nedenle distile sudan daha karmaşık bir su yapısına sahiptirler. Su matrisinin TC giderim verimliliği üzerindeki etkisini incelemek için musluk suyunun ve içme suyunun etkisi de incelenmiştir. Distile su ile hazırlanan TC çözeltileri ile yapılan deneylerde elde edilen TC giderim etkinliği, içme suyu ve musluk suyu ile hazırlanan çözeltilerden çok daha yüksek elde edilmiştir. İçme suyu ve musluk suyunda TC adsorpsiyonundaki azalmanın nedeni, bu su ortamlarındaki çeşitli iyonların varlığı olarak gösterilebilir. Metilen mavi gideriminde 109,9 mg/g ve malahit yeşili gideriminde 105,7 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş ve azo boyarmaddelerin ultra yüksek giderim potansiyeli gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mekanik alaşımlama, adsorpsiyon, tetrasiklin, TiO_2.

Kaynakça

[1] L. Xu, H. Zhang, P. Xiong, Q. Zhu, C. Liao, G. Jiang, Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review, Sci. Total Environ. 753 (2021) 141975. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141975.

[2] H. Wang, J. Zhang, P. Wang, L. Yin, Y. Tian, J. Li, Bifunctional copper modified graphitic carbon nitride catalysts for efficient tetracycline removal: Synergy of adsorption and photocatalytic degradation, Chinese Chem. Lett. 31 (2020) 2789–2794. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.07.043.

[3] R. Vinayagam, M. Quadras, T. Varadavenkatesan, D. Debraj, L.C. Goveas, A. Samanth, D. Balakrishnan, R. Selvaraj, Magnetic activated carbon synthesized using rubber fig tree leaves for adsorptive removal of tetracycline from aqueous solutions, Environ. Res. 216 (2023). https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114775.

[4] S. Maleki, A. Karimi-jashni, Effect of ball milling process on the structure of local clay and its adsorption performance for Ni (II) removal, Appl. Clay Sci. 137 (2017) 213–224. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.008.

[5] Y. Zheng, Y. Wan, J. Chen, H. Chen, B. Gao, MgO modi fied biochar produced through ball milling : A dual-functional adsorbent for removal of different contaminants, Chemosphere. 243 (2020) 125344. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125344.

MERMER TOZU VE KARTON ATIKLARINDAN BORİK ASİT KATKILI DÜŞÜK YOĞUNLUKLU YALITIM MALZEMESİ ÜRETİMİ

Kürşat Furkan Ağırca, Süleyman Okyay Kaya, Özcan Şimşek, Buğrahan Işler, Numan Yurtalan* & Feza Geyikçi

Kimya Mühendisliği Ondokuz Mayıs Üniversitesi
numanyurtalan23@gmail.com

Özet

Mermer tozları mermerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan $CaCO_3$ esaslı atık bir malzemedir. Mermer ise yüksek basınç ve yüksek sıcaklık şartlarında başkalaşıma uğramış ($CaCO_3$), dolomit $CaMg(CaCO_3)_2$ yapısında kayaç türüdür. Ülkemiz dünya mermer potansiyelin %40 ına sahiptir ve 80 yıl daha dünya tüketiminin ihtiyacını karşılayabilecek düzeydedir [1]. Mermer fabrikalarında işlenen mermerlerin ortalama %30'unun üretim atığı olarak ortaya çıktığı belirtilmiştir Mermer işletmelerinde ortaya çıkan tozlar sanayinin birçok dalında değerlendirilebilmektedir. En yaygın kullanımı çimento sektöründe ve yapı malzemelerine katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [2]. Stabil özelliklere sahip olması farklı kompozit yapılarda takviye malzemesi olarak kullanımına olanak kılmıştır. Mermer tozu ilave edilen çimento, kireç ve sıvaların değişik hava şartlarına dayanıklı olduğu yapılan çalışmalar ile test edilmiştir. Bu deney ile sanayi alanında bir atık olan mermer tozlarının geri dönüşümü amaçlanmış olup, birçok alanda çokça karşımıza çıkan atık kartonlar ile sanayiye katkı, doğaya destek, işletmeler için maximum kar ve minimum atık politikası güdülüp sıfır atık vizyonuyla hazırlanmıştır. içeriğindeki borik asit ve mermer tozu ile normalde atık olması beklenen tonlarca malzemenin tekrardan sanayiye kazandırılması hedeflenmiştir ve bu çok amaçlı deney tasarımında istenilen sonuçlara ulaşılmıştır.

Problem Durumu

Sürdürebilir çevre yönetiminde atık malzemelerin katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi gittikçe önem kazanmaktadır. Birçok sektörde oluşan atıklar bertaraf edilmeden doğaya bırakılmaktadır. Bu durum önemli çevre sorunlarına sebep olmakta, ekolojik dengeyi de bozmaktadır (Jivkov et al., 2021). Mermer işleme tesisleri ülkemizde oldukça fazla sayıda bulunmakta ve atıkları çevre sorunlarına yol açmaktadır. Mermerin işlenmesi sırasında açığa çıkan tozlar genellikle çimento sanayisinde kullanılmakta fakat bu da yeterli olmamaktadır. Yoğunluğu yüksek ve ağır bir malzeme olan mermer tozu atıklarının taşınması, bu özelliği nedeniyle bertaraf maliyetini artırmaktadır. Seramik ve sıva malzemelerinin dayanıklılığını artırmak amacıyla, betonda ve asfaltta agrega yerine kullanılmaktadır (Terzi ve diğ., 2002). Yapılan çalışmalarda polimer dolgu malzemesi olarak kullanımı mümkündür (Hristova et al., 002). Çalışma konumuzdaki diğer materyal olan karton atıkların geri dönüşüm tesislerinde yeniden kullanılabilir ürün haline dönüştürülmesi her zaman öncelik taşımaktadır. Yeniden değerlendirilmesi ise bu atık kağıtlardan gri karton, şrenz fluting, saman fluting ve imitasyon kraft, temizlik ve yazı kağıtları, çatı kaplamaları gibi ürünlerin üretimi ile gerçekleşmektedir. Bitkisel lifler ile karton atıklarının yalıtım malzemesi olarak kullanılabilirliği ispatlanmıştır (Benallel et al., 2021). Kağıt

atıklar sınıfından olan karton atıklar hafif atıklardır ve atıkların genelinde %40 gibi oranda yer tutmaktadır (Meteksan, 2005).

Yöntem

Çalışma kapsamında her iki atık olarak sınıflandırılan materyallerin antibakteriyel etkisi yaygın olarak bilinen borik asit ile kompozitlerinin hazırlanması planlanmıştır.

Bu amaçla 2^3 tam faktöriyel deney tasarımı modeli kullanılarak, 2 seviye ve 3 değişken seçilerek deney seti oluşturulmuştur. Tablo 1 de değişkenler ve seviyeleri verilmiştir.

	Faktörler	-1 (en düşük seviye)	+1(en yüksek seviye)
A	Borik Asit (%2)	1 L/kg karton	2 L/kg karton
B	Mermer tozu (g)	20 g/kg karton	35 g/kg karton
C	Karıştırma Süresi dk (Karton + Borik Asit + Mermer Tozu)	10	30

Tablo 1. Deney tasarımında değişkenler ve seviyeleri (1 kg karton için)

Deneyler ve ölçümler iki tekrarlı yapılmıştır. Mermer tozu, atık karton ve borik asit çözeltisi ile homojen hamursu yapı elde edilmiş ve kalıplara dökülerek kurutulmaya bırakılmıştır. Kuruyan yeni malzemenin yoğunlukları ve ısı iletim katsayıları ölçülmüştür. Yoğunluk ölçümleri sonucunda en hafif malzeme üretimi, ısı iletim katsayıları ölçülerek ise yalıtım malzemesi olarak kullanılabilirlikleri değerlendirilmiştir. Ayrıca termo gravimetrik analizi yapılarak termal davranışı da değerlendirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

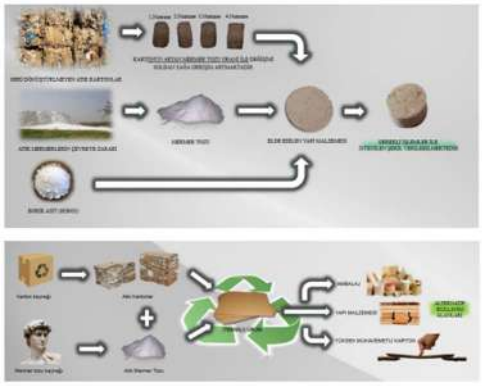
2^3 tam faktöriyel deney tasarımında değişkenler %2'lik borik asit miktarı, mermer tozu miktarı ve karıştırma süresi olarak seçilmiştir. Borik asit için %2 değeri toksik etki göstermeyecek oran olarak tercih edilmiştir. En düşük seviyeler %2'lik borik asit için 1 L/kg; mermer tozu için 20 g/kg; karıştırma süresi 10 dk, en yüksek seviyeler ise %2'lik borik asit için 2 L/kg; mermer tozu için 35 g/kg; karıştırma süresi 30 dk olarak alınmıştır. Oluşturulan 8 deney için en düşük yoğunluk değeri, %2'lik borik asit için 1 L/kg; mermer tozu için 35 g/kg ve karıştırma süresi 30 dk olan şartlar için 860 kg/m^3 olarak bulunmuştur. Karıştırma süresinin yoğunluğun azalmasında olumlu etkisi görülmüştür. MiniTab 21 ile yapılan tam faktöriyel deney tasarımı sonucunda yoğunluk üzerinde parametrelerin etkisi aşağıdaki denklem ile verilmiştir:

% Verim (Yoğunluk)= 1,2291 - 0,0191A - 0,0603B - 0,1422C - 0,0259A.B + 0,0647A.C -0,0191B.C + 0,0728ABC

Ayrıca ana etkiler ve parametreler arası etkileşim grafikleri hazırlanmıştır.

En düşük ısı iletim katsayısı ise %2'lik borik asit için 2 L/kg; mermer tozu için 35 g/kg ve karıştırma süresi 30 dk olan şartlar için 0,249 g/cm3 W/m.K olarak bulunmuştur. Termogravimetrik analiz sonucunda, 300 ^{0}C de bozunmanın başladığı belirlenmiştir. Normal bir kâğıdın/kartonun ortalama yanma sıcaklığı 230-260 ^{0}C arasında olduğu düşünülürse mermer tozunun bu değeri yükselttiği görülmektedir.

Bu çalışmada, mermer tozu ve karton atığına dayalı yeni ısı yalıtım malzemesi geliştirilmesi amaçlanmış ve deneysel olarak karakterize edilmiştir. Yalıtım malzemelerinde düşük yoğunlukta ve iyi termal özelliklere sahip malzemeler çevre için avantajlıdır. Ayrıca, bu yeni yalıtım malzemesinin düşük yoğunluklu olması, enerji verimliliği ve sürdürülebilir inşaat uygulamalarında kullanımını teşvik ederken, aynı zamanda yeni bir üretim ve istihdam alanı oluşturmaktadır. Böylece, çevresel sürdürülebilirlik ve ekonomik verimliliği bir arada sağlanması düşünülmüştür.



Anahtar Kelimeler: Mermer tozu, Karton atıkları, Borik Asit, Düşük yoğunluklu yalıtım malzemesi

TEŞEKKÜR

Bu çalışma PYO.MUH.1908.22.059 nolu OMÜ Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Kaynakça

Hristova, J., Valeva, V., Ivanov, J., Aging and filler effects on the creep model parameters of thermoset composites, Composites Science and Technology, Cilt:62 ,1097-1103, 2002.

Terzi, S., KaraBahin, M., Mermer Toz Atıklarının Asfalt Betonunda Filler Olarak Kullanımının Araştırılması, Teknik Dergi, Cilt:193, 2903-2922, 2003.Benallel A., Tilioua A., Ettakni M., Ouakarrouch M., Garoum M., Hamdi M.A.A. Design and thermophysical characterization of new thermal insulation panels based on cardboard waste and vegetable fibers. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 48, 2021, 101639.

Jivkov V., Simeonova R., Antov P., Marinova A., Petrova B., Kristak L. Structural Application of Lightweight Panels Made of Waste Cardboard and Beech Veneer. Materials 2021, 14, 5064.

Meteksan A.Ş Atık Kağıt Standart Türleri Önerisi, http://www.meteksangrubu.com.tr/metkag/index.html (08.09.2005)

Stone, Doğal Taş ve Endüstri Kataloğu. 2007, s:242-249

Gürü M., Akyüz Y., Akın E. Mermer Tozu/Polyester Kompozitlerde Dolgu Oranının Mekanik Özelliklere Etkileri. Politeknik Dergisi, Cilt: 8 Say_: 3 s. 271-274, 2005.

ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN BİRLİKTE PİROLİZİ YOLUYLA MANYETİK ADSORBAN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE GİDERME ÇALIŞMALARI

Semanur Sağlam[1,*], Feride N. Türk [2] & Hasan Arslanoğlu [1]

[1] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Çankırı Karatekin Üniversitesi
semanursglam@gmail.com

Özet

Atık sulardan ağır metal, boyarmadde ve antibiyotiklerin giderimi büyük önem arz etmektedir. Bu doğrultuda bu çalışmada bu tip atık suların arıtımı için çeşitli biyokütle kaynakları ile kırmızı çamur'un ko-prolizi ile manyetik biyokömür (RDB) elde edilmiştir. RDB'nin atık suların gideriminin yanı sıra süperkapasitör uygulamaları da incelenmiştir. RDB'nin aktivasyon sürecinde potasyum karbonat (K_2CO_3) kimyasalı ve ayrıca maliyeti düşürmek için alternatif olarak potasyumca zengin bir atık kullanılmıştır. Elde edilen RDB'nin kırmızı çamur sayesinde manyetik özellik kazandırılmıştır ve atık sulardan bir mıknatıs yardımıyla kolayca geri kazanımı sağlanmıştır. Literatürde bu kapsamda alüminyum fabrikasının bir atığı olan kırmızı çamurun içerisindeki manyetitin değerlendirildiği çalışmalar mevcuttur. Ancak literatürde bu üç tip atık suyun arıtımının yanı sıra malzemenin süperkapasitör olarak değerlendirilmesi adına bir çalışma yürütülmemiştir. Bu bağlamda üretilmiş ola RDB'nin özgün olduğu söylenebilir. RDB'nin karakterizasyonunda pHZPC, FTIR, XRD, SEM-EDX, XPS, DTA-TGA, VSM, parçacık boyut dağılımı, BET ve yoğunluk tayini analizleri uygulanmıştır. Ek olarak, adsorpsiyon kinetiği ve izotermeleri incelenmiş ve deney sonuçları yapay sınır ağları ve istatiksel yöntemlerle değerlendirilmiştir.

Problem Durumu

Bayer prosesinde kullanılan cevherin içeriği ve türüne bağlı olarak değişmekle birlikte her bir ton alümina üretimi başına yaklaşık 1-1.5 ton arasında KÇ ortaya çıkmaktadır (Khairul et al., 2019; Samal et al., 2013). Dünya genelinde ise yıllık olarak 60-120 milyon ton KÇ oluşmaktadır. Kütlesel olarak çok olduğu için KÇ'un depolanması, alüminyum üretim fabrikaları için ciddi bir problem olmaktadır (Xiao et al., 2022). Bu kapsamda özellikle son zamanlarda araştırmacılar KÇ'nin berterafı ve değerlendirilmesi adına birçok araştırma yürütmüşlerdir. KÇ, yüksek tuzlulukta ve alkaliniteye sahip olması nedeniyle endüstri için berterafı büyük bir sorun oluşturmaktadır (Menzies et al., 2004). Bu kapsamda değerlendirilmesi oldukça mühimdir. Aynı zamanda geçtiğimiz on yıllar boyunca artan sanayileşmenin de etkisiyle atık suların içerisindeki antibiyotik, boyarmadde ve ağır metal gibi zararlı bileşenler artmıştır. Bu tip kirleticilerin atık su içerisininde mevcudiyeti, toksit olmaları, biyobozunmaz özellikleri ve uzun süre doğada tutunmaları halinde birikmeleri gibi özellikleri nedeniyle ekolojik sisteme zarar vermektedir. Bu yüzden atık suların arıtılmadan dekantaminasyonu sağlanması ciddi önem arz etmektedir. Bu tip kirleticilerin atık sulardan giderimi oldukça zordur ve bu yüzden geleneksel

yöntemler ile etkili ve verimli arıtma sağlanamamaktadır. Bu kapsamda atık suların uygun maliyetli ve etkili giderimleri için uygun stratejilerin geliştirilmesi gereklidir (Gupta et al., 2022; Renu et al., 2017; Singh et al., 2021).

Yöntem

Çalışmayı 7 aşamada gerçekleştirilmiştir. 1. Aşamada altyapı çalışmaları, gerekli literatür taraması ve derlenmesi ve malzemelerin temini sağlandı. 2. Aşamada biyokütlenin ön hazırlığı yapıldı ve kırmızı çamur atığı deneye hazır hale getirildi. 3. Aşamada piroliz gerçekleştirildi. 4. Aşamada elde edilen manyetik adsorbentin adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. 5. Aşamada adsorpsiyon izotermleri ve kinetikleri incelendi. 6. Aşamada elde edilen manyetik biyo adsorbentin fiziksel, kimyasal özellikleri enstrümantal cihazlar yoluyla belirlendi. 7. Aşamada biyokütle ile kırmızı çamurun ko-prolizi sonucunda elde etmiş olduğumuz adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi değerlendirildi ve sonuçlar yorumlandı.

Analizler:

Yüzey fonksiyonel grupları, adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir rol oynar. Elde edilen manyetik adsorbentin, PHZPC, parçacık boyut dağılımı, BET ve yoğunluk tayini analizleri yapıldı. Ayrıca deney sonuçları yapay sınır ağları ve istatiksel yöntemlerle incelendi. Yüzey morfolojisi ve partikül boyutunu belirlemek için SEM-EDX analizi kullanıldı. Lignoselülozik malzemenin yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek için ise FTIR analizi yapıldı. Elde edilen manyetik adsorbentin karakterizasyonu için XRD kullanıldı. Kompozitteki mevcut manyetit XRD ile tespit edildi. MPMS analizi ile geniş sıcaklık aralıklarında (4-400 K) ve çeşitli manyetik alan koşullarında sentezlenecek olan manyetik adsorbentin özelliklerine bakılmıştır. XPS cihazını adsorbanlardaysa atomik ağırlığını, kimyasal bileşimini ve kristal yapısını belirlemede kullanıldı. VSM cihazı sentezlenen adsorbanın nanoparçacıklarının manyetik özelliklerini belirlemek için kullanıldı.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Alüminyum fabrikası atığı/artığı olan kırmızı çamur kütlesel olarak yoğun olması sebebiyle alüminyum fabrikaları için depolamada ve bertarafında ciddi zorluklar çıkartmaktadır. Bu nedenle birçok araştırmacı bu atığın bertarafı kapsamında çalışmalar geliştirmiştir. Ayrıca zengin mineral içeriği ile dikkat çeken bu atığın değerlendirilmesi kapsamında çalışmalar özellikle son zamanlarda artmıştır. Bu kapsamda atığın bertarafı yerine, değerlendirilmesi ve katma değerlikli ürünlerin eldesi kapsamında çalışmalar rağbet görmektedir. Kırmızı çamur, çok ince yapılı bir malzemedir. Bu yapısının ona kattığı mükemmel adsorpsiyon kapasitesi birçok araştırmacı gözlemlemiştir. İçerisindeki zengin mineral çeşitliliği boksit cevherinin yaklaşık %65'nin kırmızı çamura geçmesinden kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesinin yanı sıra içerisindeki nadir toprak elementlerinin eldesi kapsamında da çalışmalar mevcuttur. Bizim yapacağımız çalışmada kırmızı çamurun zengin demir içeriğinden faydalanmak olacaktır. Manyetik adsorbentlerde özellikle manyetitin kullanılmaktadır. Kırmızı çamur da özellikle manyetitin yoğun bulunduğu literatürde görülmektedir.

Lignoselülozik atıklar içerisindeki lignin, pektin, selüloz ve hemiselüloz içeren atıklardır. Yüksek karbon içeriği sayesinde mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir. Bu kapsamda değerlendirilmesi ve içerisine manyetik malzeme eklenmesiyle adsorpsiyon kapasitesini arttırılması adına çalışmalar son zamanlarda yaygınlaşmaktadır. Atığın değerlendirilmesi ve çevrecilik kapsamında pozitif bir etki yaratan bu yaklaşım aynı zamanda arıtımı zor olan atık suların gideriminde de mükemmel bir adsorpsiyon sağlamaktadır. Bu yönüyle biz de farklı lignoselülozik kaynaklı atıkların değerlendirilmesi ve atık su arıtımı gerçekleştirilmiştir. Özellikle boyarmadde, antibiyotik ve ağır metalleri içeren atık suların arıtımı oldukça zordur. Elde edeceğimiz manyetik adsorbent yüksek yüzey alanı, gözenekliliği ve kolay geri kaznımı sayesinde, arıtımı zor olan bu tarz atık suların dekontaminasyonunda etkili ve verimli bir adsorpsiyon sağlamıştır. Bunun yanı sıra çalışmaya ek olarak karbonlu malzemenin süperkapasitör uygulamaları da incelenmiştir.

Kırmızı çamur ve lignoselülozik atığın ko-prolizinde aktifleştirici olarak ticari potasyum karbonat ve potasyumca zengin atık eklenmiştir. Potasyum karbonat ile alternatif olarak kullanılacak olan potasyumca zengin atığın adsorbetin üzerindeki etkisi incelenmiştir. Aktivasyon sürecinde adsorpsiyon kapasitesi arttığı tespit edilmiştir. Bu nedenle aktifleştirici bir ajandan faydalanılmıştır. Bu çalışmada kırmızı çamur, lignoselülozik atık ve aktifleştirici ile birlikte ko-proliz yöntemiyle manyetik karbonlu malzeme elde edilmiştir. Manyetik karbonlu malzemenin adsorpsiyon kapasitesinin yanı sıra süperkapasitör uygulamaları da değerlendirilmiştir.

Çalışmanın ön denemeleri yapılmıştır ve beklenen sonuçlar elde edilmiştir. Kırmızı çamurun içerisindeki yüksek demir içeriği sayesinde elde edilen malzemenin manyetik özellik kazandığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda ön bazı karakterizasyon tesleri de uygulanmış ve kırmızı çamurun içeriği hakkında bilgi edinilmiştir. Çalışma aynı zamanda Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Proje Numarası: FBA-2023-4480 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Manyetik adsorbent, Atık su arıtımı, Adsorpsiyon, süperkapasitör

Kaynakça

Khairul, M. A., Zanganeh, J., & Moghtaderi, B. (2019). The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud. *Resources, Conservation and Recycling*, *141*, 483–498. https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2018.11.006

Samal, S., Ray, A. K., & Bandopadhyay, A. (2013). Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review. *International Journal of Mineral Processing*, *118*, 43–55. https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2012.11.001

Xiao, Y. D., Jin, H. X., Wang, M. L., & Guo, Y. L. (2022). Collaborative Utilization Status of Red Mud and Phosphogypsum: A Review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, *8*(4), 1422–1434. https://doi.org/10.1007/S40831-022-00569-X/FIGURES/6

Renu, Agarwal, M., & Singh, K. (2017). Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, *7*(4), 387–419. https://doi.org/10.2166/WRD.2016.104

Singh, S., Kapoor, D., Khasnabis, S., Singh, J., & Ramamurthy, P. C. (2021). Mechanism and kinetics of adsorption and removal of heavy metals from wastewater using nanomaterials. *Environmental Chemistry Letters 2021 19:3*, *19*(3), 2351–2381. https://doi.org/10.1007/S10311-021-01196-W

Menzies, N. W., Fulton, I. M., & Morrell, W. J. (2004). Seawater Neutralization of Alkaline Bauxite Residue and Implications for Revegetation. *Journal of Environmental Quality*, *33*(5), 1877–1884. https://doi.org/10.2134/JEQ2004.1877

BOYAR MADDELERİN SUCUL ORTAMLARDAN HETEROJEN FOTOELEKTRO-FENTON PROSESİ İLE GİDERİMİ

Baran Özyurt

Kimya Mühendisliği Bölümü Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
baran.ozyurt@ankara.edu.tr

Özet

Geniş pH çalışma aralığı üzerinde verimli olması, arıtma sonrası katalizörlerin kolay ayrılması, yeniden kullanılabilirliği, kolay otomasyon avantajlarıyla heterojen fotoelektro-Fenton prosesi (FEF) endüstriyel uygulanabilirlik açısından umut vadetmektedir. Fe2+ tuzlarının eklenmesiyle gerçekleştirilen homojen Fenton proseslerinin en büyük dezavantajı optimal sonuçların asidik koşullarda elde edilebilmesi olup, bu durum arıtılan suyun alıcı ortama verilmeden önce nötralize edilmesi gereğini, nötralizasyon esnasında demir hidroksit çamuru oluşumuna bağlı olarak katalizörün geri kazanılamaması ve ikincil bir kirlilik kaynağı olması sonucunu doğurmaktadır. Dayanıklı, iletken, geniş yüzey alanı özelliklerine sahip rGO-Fe_3O_4-TiO_2 üçlü nanokompozit heterojen katalizörleri demir hidroksit çamuru ve bertarafına bağlı sorunların azaltılması, çalışılabilecek pH aralığını genişletmesi, katalizörün manyetik özelliği itibariyle kolaylıkla sulu ortamdan ayrılabilmesi ve yeniden kullanılabilmesi, artırılmış ışık absorpsiyonu ve elektron transfer hızına bağlı daha yüksek tepkime verimi gibi avantajları itibariyle umut vadeden bir alternatiftir. Bu çalışmada ilaç, deri, gıda, kağıt, kozmetik endüstrilerinde sıklıkla kullanılan, sucul ortamlarda yüksek toksisite ve mutajenik sonuçlara yol açtığı bildirilen boyar maddelerden metil oranj sulu çözeltileri, yüksek H_2O_2 üretim verimine sahip rGO katkılı karbon keçe katot ve FEF verimini artıran, yeniden kullanılabilir özellikte ve manyetik olarak sulu ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir rGO-Fe_3O_4-TiO_2 üçlü nanokompozit heterojen FEF katalizörleri ile heterojen FEF yöntemi ile arıtılmış ve en uygun işletme koşullarının belirlenmiştir.

Problem Durumu

Dünyanın bazı bölgelerinde halihazırda var olan su krizinin, artan su tüketimi ve israfı, düzensiz su dünyası dağılımı, dünyanın karşı karşıya olduğu iklim değişiklikleri ve artan sayıda insan kaynaklı faaliyet nedeniyle yayılabileceği düşünülmektedir. Buna ek olarak ilaç, deri, gıda, kâğıt, kozmetik sanayisinde yaygın olarak kullanılan çok sayıda boyar maddenin üretimi, kullanımı ve bertarafı organik kirleticilerin yaygın olarak ortaya çıkmasına neden olmuştur. Çoğu endokrin sistemi bozucu potansiyele sahip, yüksek derecede toksik ve kanserojen olan ve kalıcı organik kirleticiler olarak da bilinen boyar maddelerin çok küçük derişimleri bile birikme özellikleri sebebiyle insanlar ve canlı organizmalar için tehlike oluşturmaktadır. Bu kirletici maddelerin sulardan giderimi için ileri oksidasyon prosesleri (İOP), günümüzde önemli teknolojiler haline gelmektedir. Fenton yöntemi en yaygın kimyasal İOP'tur. Söz konusu yöntemin organiklerin mineralizasyonu açısından en önemli dezavantajı •OH radikali tarafından oksitlenmesi zor olan kısa-doğrusal alifatik karboksilik asitler ile Fe (III) komplekslerinin oluşması, optimal sonuçların asidik koşullarda elde edilebilmesi ve dolayısıyla arıtılan suyun alıcı ortama

verilmeden önce nötralize edilmesi gereği, nötralizasyon esnasında demir hidroksit çamuru oluşumuna bağlı olarak katalizörün geri kazanılamaması ve ikincil bir kirlilik kaynağı olmasıdır. Heterojen FEF mekanizması kimyasal Fentona göre birkaç önemli teknolojik avantaj sunmaktadır. İlk olarak FEF'de H_2O_2 yerinde üretilmektedir ve bu durum kimyasal Fenton'da gerekli olan H2O2 taşıma ve saklamaya olan ihtiyacı ortadan kaldırmaktadır. İkinci olarak katotta Fe3+ indirgenmesiyle sürekli Fe^{2+} rejenerasyonu sayesinde FEF'de katalitik Fe^{3+}/Fe^{2+} döngüsü içinde •OH üretimini sürdüren az miktarda demir katalizör gereklidir. UV ışınına maruziyetini içermesinden dolayı FEF, hem pH 2.8-3.5 koşulunda baskın olan ve ilave •OH üretimi sağlayan $Fe(OH)^{2+}$'nın fotoindirgenmesi hem de Fe(III)-karboksilat türlerinin fotodekarboksilasyonu sayesinde Fe^{2+} rejenerasyonuna bağlı olarak arıtım veriminde iyileşme sağlamaktadır. Manyetik olarak ayrılabilen heterojen katalizörlerin kullanımı ile hem H_2O_2/Fe^{2+} mol oranının optimizasyon gereksinimi ortadan kalkmakta, oluşan çamurun bertarafına bağlı sorunlar azalmakta, çalışılabilecek pH aralığı genişlemekte, hem de katalizörün sudan kolay ayrılabilmesi ve yeniden kullanılabilmesi gibi avantajlar elde edilmektedir.

Yöntem

Grafen oksit (GO), modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenmiş, hidrazin hidrat kullanılarak indirgenmiştir. Fe3O4 nanotanecikleri birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. TiO2, titanyum butoksitin bir hidrotermal otoklav reaktöründe 180 °C'de 24 saat hidrolizi ve ardından 400 °C'de havada 3 saat kalsinasyonu ile sentezlenmiştir. Eşit kütle oranlarında tartılan rGO, Fe_3O_4 ve TiO_2 ultrasonik banyoda isopropanol ortamında dağıtıldıktan sonra bir hidrotermal otoklav reaktörde 180 °C'de 12 saat tutularak kompozit haline getirildikten sonra saflaştırılmıştır. rGO katkılı karbon keçe katodunun hazırlanması için belirli miktarlarda karbon siyahı, rGO, PTFE, ultra saf su ve n-butanol ultrasonik banyoda 30 dakika karıştırıldıktan sonra karışıma karbon keçe daldırılmış ve 30 dakika tutulduktan sonra 80°C'de 24 saat kurutulmuş ve ardından 360°C'de 30 dakika N2 atmosferinde tavlanmıştır.

Deneyler 50 mM Na2SO4 içeren 80 mL sulu boyar madde çözeltisi ile 100 mL'lik silindirik cam hücrede gerçekleştirilmiştir. Metil oranj boyar maddesinin rGO katkılı karbon keçe katot, BDD anot ve UVA lamba ile rGO-Fe_3O_4-TiO_2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen heterojen FEF arıtım yöntemiyle gideriminde pH, katalizör kütlesi, süre ve akım şiddeti gibi işletim parametrelerinin boyar madde ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi, enerji tüketimi ve mineralizasyon akım verimi üzerine etkileri irdelenmiş ve en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Boyar madde derişimlerinin belirlenmesi ve KOİ ölçümleri için VIS spektrofotometre kullanılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

rGO katkılı karbon keçe katodun H_2O_2 üretim performansına etkisinin incelendiği çalışmada, rGO katkılı karbon keçe katot, işlem görmemiş karbon keçe katot ve platin levha anot ile pH 3 ve 100 mA akım şiddeti koşullarında 50 mM Na_2SO_4 ortamında H_2O_2 üretim çalışmaları ve potasyum titanyum okzalat yöntemi ile spektrofotometrik H2O2 tayin çalışmaları gerçekleştirilmiş, 2 saat sonunda sırasıyla 702 mg/L ve 30 mg/L H_2O_2 derişimi değerleri elde edilerek karbon keçe katoda yapılan rGO katkılamasının H_2O_2 üretim verimini önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir.

Daha sonra metil oranj boyar maddesinin heterojen FEF yöntemi ile gideriminde en uygun işletim parametrelerinin belirlenmesi amacıyla rGO katkılı karbon keçe katot, BDD anot ve UVA lamba ile rGO-Fe_3O_4-TiO_2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda öncelikle 100 mA akım şiddetinde katalizör miktarının etkisi çalışılmış, 1 g/L'nin üzerindeki katalizör derişimlerinin kullanılması durumunda metil oranj giderim veriminde anlamlı bir artış elde edilememiştir. Ardından 1 g/L katalizör kütlesi derişiminde metil oranj giderimine akım şiddetinin etkisi çalışılmış ve akım şiddetinin100 mA'den 500 mA'e artışı ile KOİ gideriminin ve enerji tüketiminin arttığı, mineralizasyon akım veriminin ise azaldığı gözlemlenmiştir. 1 g/L katalizör kütlesi ve 500 mA akım şiddeti koşularında metil oranj giderimine pH etkisi çalışmalarında en uygun pH 3 olarak elde edilmiş ancak nötral pH'ta elde edilen sonuçların da kabul edilebilir olduğu ve dolayısıyla heterojen katalizörün çalışılabilir pH aralığını genişlettiği sonucuna varılmıştır.

rGO-Fe_3O_4-TiO_2 katalizörünün yeniden kullanılabilirliğinin incelendiği çalışmada pH 6, 1 g/L katalizör kütlesi ve 500 mA akım şiddeti koşullarında gerçekleştirilen 3 döngü çalışmasında boyar madde ve KOİ giderim veriminde anlamlı bir değişim gözlemlenmemiş ve sentezlenen katalizörün tekrar kullanılabilir kararlılıkta olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: boyar madde, heterojen fotoelektro-fenton, indirgenmiş grafen oksit, manyetik nanokompozitler

Kaynakça

Sousa, J. C. G., Ribeiro, A. R., Barbosa, M. O., Pereira, M. F. R., Silva, A. M. T., 2018. “A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines”, Journal of Hazardous Materials, 344, 146-162.

Tu, S., Ning, Z., Duan, X., Zhao, X., & Chang, L. (2022). Efficient electrochemical hydrogen peroxide generation using TiO2/rGO catalyst and its application in electro-Fenton degradation of methyl orange. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *651*, 129657.

Brillas, E. 2020. “A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies", Chemosphere, 126198.

Khataee, A., Akbarpour, A., Vahid, B. 2014. “Photoassisted electrochemical degradation of an azo dye using Ti/RuO2 anode and carbon nanotubes containing gas-diffusion cathode”, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45 (3), 930-936.

Ganiyu, S. O., Zhou, M., Martínez-Huitle, C. A. 2018. “Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment”, Applied Catalysis B: Environmental, 235, 103-129.

Nidheesh, P. V., Zhou, M., Oturan, M. A. 2018. "An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes", Chemosphere, 197, 210-227.

SENTETİK BOYAR MADDELERİN ELEKTROKİMYASAL İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ARITIMI

Şule Camcıoğlu

Kimya Mühendisliği Ankara Üniversitesi
camcioglu@eng.ankara.edu.tr

Özet

Güçlü bir oksitleyici olan hidroksil radikalinin (●OH) yerinde üretilmesine dayanan elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri (EİOP), inatçı organik kirleticilerin etkili bir şekilde yok edilmesi için geliştirilmiştir. Elektro-Fenton (EF) ve anodik oksidasyon (AO), en yaygın kullanılan iki EİOP olarak bilinmektedir. ●OH, AO ve EF sırasında farklı şekillerde oluşmaktadır. EF yönteminde çözeltide yığın halde homojen olarak üretilirken, AO yönteminde anot yüzeyinde heterojen olarak üretilmektedir. EF yönteminde uygun bir anot malzemesi kullanılması durumunda, eş zamanlı olarak homojen ve heterojen ●OH üretilerek oksidasyon gücünün artması sağlanmaktadır. Bu nedenle anot olarak kullanılan elektrot malzemeleri, yöntemlerin verimini etkileyen anahtar parametrelerden birini oluşturmaktadır. Bu çalışmada tekstil boyar maddesi kristal viyole hedef kirletici olarak belirlenmiş ve etkili şekilde giderilmesi için bor katkılı elmas (BDD) ve boyutsal kararlı anot (DSA) olmak üzere iki farklı anot malzemesi kullanılarak EF ve AO yöntemlerinin verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışma kapsamında kristal viyole parçalanma kinetiği, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi, enerji tüketimi (EC) ve mineralizasyon akım verimi (MCE) değerlendirilerek anot malzemelerinin etkinliğinin belirlenmesi amacıyla karşılaştırmalı deneyler gerçekleştirilmiştir.

Problem Durumu

Tekstil fabrikaları, yüksek derişimde boya içeren büyük miktarlarda atık su deşarj etmektedir. Renkli boya atıklarının doğal sulara deşarjı, yüzey sularındaki su kirliliğinin açık bir göstergesidir. Tekstil atık suların yapısı çok karmaşık olduğundan geleneksel yöntemlerle tamamen arıtılması zordur [1].

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), inatçı organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması için etkili yöntemler olarak bilinmektedir. İOP, ●OH gibi güçlü oksidanların yerinde üretimine dayanmaktadır. Burada ●OH organik kirleticileri ve ayrıca meydana gelen oksidasyon ara ürünlerini oksitleyerek çözeltinin tam mineralizasyonunu sağlamaktadır. İnatçı organik kirleticileri gidermek için geliştirilen İOP arasında EİOP, organik kirleticileri parçalamak/mineralize etmek için çok yönlü, temiz ve verimli süreçler olarak öne çıkmaktadır [2].

EF ve AO, en yaygın iki EİOP olup ●OH sırasıyla çözeltide yığın halde homojen olarak ve anot yüzeylerinde heterojen olarak üretilmektedir. EF yönteminde ●OH, Fenton reaksiyonu (Eşitlik (1)) yoluyla elektro-katalitik olarak üretilmekte ve organiklerle seçici olmayan şekilde tepkimeye girerek mineralizasyonu sağlamaktadır [3]. H_2O_2, çözünmüş oksijenin iki-elektron indirgemesiyle yerinde

üretilmektedir (Eşitlik (2)). Eş zamanlı olarak, Fenton reaksiyonunda oluşan Fe3+ iyonlarının indirgenmesi ile (Eşitlik (3)), katotta yeniden Fe2+ iyonları üretilmektedir [4].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH \quad (1)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad (3)$$

AO prosesi, uygun bir anodun yüzeyinde suyun oksidasyonuyla heterojen ●OH'nin (M(●OH)) üretilerek organik kirleticilerin parçalandığı başka bir EİOP'dir (Eşitlik (4)) [5,6].

$$M + H_2O \rightarrow M({}^{\bullet}OH) + H^+ + e^- \quad (4)$$

EF yönteminde uygun bir anot malzemesi (M) kullanılması durumunda, eş zamanlı olarak homojen ●OH ve heterojen M(●OH) üretilerek, Eşitlik (5)'te verilen tepkimenin oksidasyon gücü artırılır [7].

$$M({}^{\bullet}OH)/{}^{\bullet}OH + \text{organikler} \rightarrow M + CO_2 + H_2O + \text{inorganik iyonlar} \quad (5)$$

Bu nedenle, anot malzemesi, EİOP verimliliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada hedef kirletici olarak seçilen kristal viyole'nin EF ve AO prosesleri ile arıtımı BDD ve DSA olmak üzere iki farklı anot ile incelenmiştir. Çalışma kapsamında kristal viyole parçalanma kinetiği, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi, enerji tüketimi (EC) ve mineralizasyon akım verimi (MCE) değerlendirilerek anot malzemelerinin etkinliğinin belirlenmesi amacıyla karşılaştırmalı deneyler gerçekleştirilmiştir.

Yöntem

Elektro-Fenton deneyleri, 250 mL hacminde silindirik bir cam hücrede gerçekleştirilmiştir. H2O2 oluşumu için çözeltide doymuş oksijen şartını sağlamak amacıyla deney başlangıcından 5 dakika önce sisteme basınçlı hava gönderilmeye başlanmıştır. Anot olarak niyobyum destek üzerine BDD film (CONDIAS GmbH, Almanya) ve DSA (Ti/RuO_2-IrO_2 metal oksit karışımı) (Baoji Xinyu GuangJiDian Limited Liability Company, China) olmak üzere iki farklı elektrot, katot olarak grafit keçe elektrot (MERSEN, Fransa) kullanılmıştır. Deneyler, pH 3 değerinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerin 100 mA ila 500 mA arasında değişen sabit akım elektroliz koşulları altında gerçekleştirilmesi amacıyla doğru akım güç kaynağı (Marxlow PS305D) kullanılmıştır. Hedef kirletici olarak seçilen kristal viyolenin, destek elektrolit olarak 50 mM Na_2SO_4 içeren 220 mL sulu çözelti kullanılarak elektrolizi gerçekleştirilmiştir. EF çalışmalarında katalizör olarak 0.1 mM Fe^{2+} kullanılmıştır. Kristal viyolenin parçalanma kinetiği ve mineralizasyon hızını takip etmek üzere elektroliz sırasında önceden belirlenmiş zaman aralıklarında örnekler alınmıştır. Parçalanma kinetiği için kristal viyole derişimi, UV spektrofotometre ile ölçülmüştür. Kristal viyolenin mineralizasyon hızı, KOİ değerleri belirlenerek değerlendirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Gelişmiş oksidasyon prosesleri olan EF ve AO için farklı anot malzemelerinin (BDD ve DSA) etkinliği, hedef kirletici olarak tekstil boyar maddesi kristal viyole kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada tekstil boyar maddesini arıtılması sırasında yığın halde homojen (EF) ve anot yüzeylerinde heterojen (AO) olarak oksidan türlerinin oluşumunun etkisi araştırılmıştır.

Kristal viyole boyar maddesinin AO ve EF yöntemi ile gideriminde en uygun anot materyali ve akım şiddetinin belirlenmesi amacıyla grafit keçe katot ile BDD ve DSA anot kullanılarak ve EF yönteminde Fe2+ katalizörlüğünde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemde de BDD anot kullanıldığı durumda akım şiddetinin 100 mA'den 500 mA'e artışı ile boyar madde, KOİ giderimi ve enerji tüketiminin arttığı, mineralizasyon akım veriminin ise azaldığı gözlemlenmiştir. BDD anot kullanılarak yapılan AO ve EF çalışmalarında KOİ değerinin tamamına yakınının sırasıyla 6 ve 4 saatte giderildiği, boyar madde gideriminin EF yönteminde daha hızlı gerçekleştiği gözlenmiştir. EF yönteminde akım şiddetinin artışı ile gözlenen mineralizasyon akım verimindeki azalmanın hidroksil radikallerini tüketen yan tepkime hızlarının artışından kaynaklandığı düşünülmüştür. DSA anot ile yapılan AO ve EF çalışmalarında akım şiddetinin 100 mA'den 500 mA'e artışı ile boyar madde ve KOİ giderimlerinde BDD anoda kıyasla çok daha az iyileşme gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin DSA'nın aktif bir anot materyali olarak düşük O2 oluşum aşırı potansiyeline sahip olması nedeniyle doğrudan oksidasyon veriminin düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. DSA anot kullanılarak yapılan AO ve EF çalışmalarında 6 saat sonunda KOİ değerinin tamamen giderilemediği gözlenmiş, boyar madde gideriminin AO yöntemi ile daha yavaş gerçekleştiği sonucu elde edilmiştir.

Kristal viyole boyar maddesinin BDD anot ile gerçekleştirilen AO ve EF yöntemleri ile giderimleri karşılaştırıldığında her iki EİOP da boyar madde çözeltisinde organik bileşiklerin seçici olmayan mineralizasyonunu sağlamış olup çalışmalar yüksek KOİ giderimi ile sonuçlanmıştır.

EF yönteminin daha düşük enerji tüketimi, daha yüksek mineralizasyon akım verimine sahip parçalanma kinetiği açısından daha hızlı ve daha verimli bir yöntem olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak ise katotta üretilen H_2O_2'nin Fe^{2+} katalizörlüğünde daha fazla homojen ●OH üretimine imkân sağlaması ve üretilen ●OH'ın boyar madde molekülünün parçalanması ve mineralizasyonuna katkı sağladığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektro-Fenton, anodik oksidasyon, elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri, BDD, DSA

Kaynakça

1. Le, T. X. H., Bechelany, M., Lacour, S., Oturan, N., Oturan, M. A., Cretin, M. (2015). High removal efficiency of dye pollutants by electron-Fenton process using a graphene based cathode. *Carbon*, *94*, 1003-1011.

2. Oturan, N., Bo, J., Trellu, C., Oturan, M. A. (2021). comparative performance of ten electrodes in electro-Fenton process for removal of organic pollutants from water. *ChemElectroChem*, *8*(17), 3294-3303.

3. Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, Chem. Rev., 109, 6570–6631.

4. Camcioglu, S., Özyurt, B., Oturan, N., Trellu, C., Oturan, M. A. (2022). Fast and complete destruction of the anti-cancer drug cytarabine from water by electrocatalytic oxidation using electro-Fenton process. *Catalysts*, *12*(12), 1598.

5. Panizza, M., Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, Chem. Rev., 109, 6541–6569.

6. Sáez, C., Vizcaíno, R.L., Cañizares, P., Rodrigo, M.A. (2010). Conductive-diamond electrochemical oxidation of surfactant-aided soil-washing effluents, Ind. Eng. Chem. Res., 49, 9631–9635.

7. Sopaj, F., Oturan, N., Pinson, J., Podvorica, F., Oturan, M.A. (2016). Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine, Appl. Catal. B-Environ., 199, 331–341.

YER ELMASININ $AlCl_3$ VE $Al_2(SO_4)_3$ KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA KATALİTİK HİDROTERMAL BOZUNMASI

Nihal Cengiz* & Levent Ballice

Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
nihaluremek@gmail.com

Özet

Yer elmasının suyun kritik altı koşullarında katalitik ve hidrotermal dönüşümü kapsamındaki deneysel çalışmalar, kesikli otoklav sisteminde ve katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan parametrik çalışmalarda belirlenen en uygun reaksiyon koşulları olan 180 °C reaksiyon sıcaklığı, 0.045 g/mL biyokütle/katalizör sulu çözeltisi oranında klörür ($AlCl_3$) ve sülfat ($Al_2(SO_4)_3$) tuzlarının varlığında denemeler gerçekleştirilmiştir. 60. ve 120. dk'da alınan örnekler ile reaksiyon süresinin de etkisi araştırılmıştır. Yer elmasının kritik altı su ortamında değerli ürünlere dönüşümde oluşan levulinik asit (LA), formik asit (FA), asetik asit (AA) ve 5-hidroksi metil furfural (5 HMF) miktarları ve şeker bileşikleri üzerinde katalizör tipi ve konsantrasyonun etkisi incelenmiştir. Klorür ve sülfat tuzlarının farklı (50, 75 ve 100 mM) konsantrasyonlarda ürün dağılımları ve verimleri önemli ölçüde değişmiştir. En yüksek levulinik asit verimi 60 dk. reaksiyon süresinde ve 75 mM AlCl3 ilavesinde ve 120 dk. reaksiyon süresinde ve 100 mM $AlCl_3$ ilavesinde, her iki koşulda da, %7.3 olarak elde edilmiştir.$Al(SO_4)_3$ varlığındaki denemelerde ise 75 mM konsantrasyonda en yüksek levulinik asit verimine ulaşılmıştır, 60. dk ve 120. dk reaksiyon süreleri için sırasıyla % 24,1 ve 27,7'dir.

Problem Durumu

Deneysel çalışmalarda karşılaşılan problemler sistemde zaman zaman yaşanan tıkanıklar, sıcaklık kontrolü için PID parametrelerinin en uygun şekilde ayarlanması ve sıcaklığın çok küçük bir tolerans aralığında (+5,-5) çalışması olarak tanımlanabilir. Yer elması biyokütlesi ile çalışılırken iyi bir şekilde buzdolabında muahafaza edilmesi de çok önemlidir. Aksi takdirde bozulma sorunu ile karşı karşıya kalınabilir. Biyokütleden levulinik asit gibi değerli kimyasallar üretilmesinde kritik altı su ortamında yapılan çalışmalarda özellikle aisidik etkiye sahip katalizörler ile yüksek verimlere ulaşılabilmekte ancak bu yöntemdeki en önemli dezavantaj ürünleri ayırma proseslerinin oldukça maliyetli ve ileri düzey teknolojiler gerektirmesidir. Bu konudaki en büyük handikap olarak ürülerin ayrılıp saflaştırılması olarak kabul edilmektedir. Ticari olarak kurulu bulunan benzer prosesler mevcut olmakla birlikte özel ayırma yöntemleri de literatürde önerilmketedir. Bu sebeple yüksek levulinik asit ve hidroksi metil furfural verimlerine ulaşmak büyük önem taşımaktadır. Saflaştırmanın yükünü azaltmak adına optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi ve yeni katalizörlerin araştırılması alanındaki araştırmalar çok değerlidir. Bu amaçla, asidik katlizörlere alternatif olarak klörür ($AlCl_3$) ve sülfat ($Al_2(SO_4)_3$) tuzlarının varlığında denemeler gerçekleştirilmiştir.

Yöntem

Lignoselülozik biyokütle suyun kritik altı (374°C ve 221 atm altında) koşullarında suda çözünen değerli organik bileşiklerin eldesinde kullanılmıştır. Hidrotermal parçalanma denemeleri kesikli çalışan karıştırmalı reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. 50 cm3 iç hacmindeki reaktörlerde farklı konsantrasyondaki besleme çözeltisi yerleştirilerek sıkıca kapatılmış ve azot gazı ile süpürülmüştür. Sıcaklık programlamalı (ısıtma hızı ayarlanabilir PID üniteli) sistemde istenen reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılan reaktörler, bu sıcaklıkta sabit olacak şekilde 120 dakika reaksiyon süresi boyunca tutulmuş ve farklı zaman dilimlerinde analiz edilmek üzere numuneler alınmıştır. Reaksiyon süresi bitiminde reaktörler fanlar yardımı ve soğuk su banyosu ile soğutulmuştur. Daha sonra reaktördeki sıvı ürün filtre kâğıdı ile süzülerek katı bakiyeden ayrılmıştır. Sıvı ürünler organik asitler ile furfural tayini ve şekerlerin tayini için kırılma indisi dedektörünü içeren HPLC cihazında analiz edilmiştir. Çalışma kapsamındaki denemelerde laboratuvarımızda var olan kesikli ve karıştırmalı reaktör sistemi kullanılmıştır. ağıda görülen reaktör sistemi, korozyon yönünden dayanıklı özel çelikten yapılmış reaktörler, fırın, sıcaklık kontrol üniteleri (PID kontrollü), basınç ölçerler, sıcağa dayanıklı yüksek baskı vanaları ve bağlantı parçalarının aşırı ısınmasını önlemek için soğutma suyu hatları ve reaksiyon devam ederken numune almaya olanak sağlayan numune hatlarından oluşmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Tablo 1. 180 °C reaksiyon sıcaklığı ve 0.045 g/mL besleme çözeltisi konsantrasyonunda elde edilen sıvı ürün miktarlarının, farklı konsantrasyonlardaki $AlCl_3$ katalizörü etkisinde ve reaksiyon süresine göre değişimi

Deney No	AlCl3 (mM)	Levulinik Asit verimi (%)		Formik Asit verimi (%)		Asetik Asit verimi (%)		5-Hidroksi Metil Furfural (verimi (%)	
		60 dk.	120 dk.	60 dk.	120 dk.	60 dk.	120 dk.	60 dk.	120 dk.
1	50	3,1	2,1	2,0	1,7	2,8	2,3	0,8	0,6
2	75	4,4	7,3	1,8	2,7	2,8	4,7	10,9	7,8
3	100	7,3	4,8	2,5	2,0	3,8	3,0	0,4	0,4

Tablo 2. 180 °C reaksiyon sıcaklığı ve 0.045 g/mL besleme çözeltisi konsantrasyonunda elde edilen sıvı ürün miktarlarının, farklı konsantrasyonlardaki $Al_2(SO_4)_3$ katalizörü etkisinde ve reaksiyon süresine göre değişimi

Deney No	Al2(SO4)3 (mM)	Levulinik Asit verimi (%)		Formik Asit verimi (%)		Asetik Asit verimi (%)		5-Hidroksi Metil Furfural verimi (%)	
		60 dk.	120 dk.	60 dk.	120 dk.	60 dk.	120 dk.	60 dk.	120 dk.
4	50	13,5	10,4	4,0	3,0	2,8	2,0	6,7	2,4
5	75	24,1	27,7	1,4	1,7	1,3	1,32	10,5	10,5
6	100	15,2	18,2	1,0	5,0	2,0	3,2	0,8	0,3

$AlCl_3$ katalizörü ile yapılan denemelerde şeker bileşiklerinden en çok ramnoz ve sellobiyozun oluştuğu ve en yüksek toplam şeker miktarının ise 75 mM konsantrasyonda yaklaşık 8000 mg/litre olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Toplam şeker miktarlarında 60 dakika ve 120 dakika reaksiyon sürelerinde, önemli bir farklılık gözlemlenmemiştir. Ürün dağılımında ise küçük farklar bulunmuş olup 75 mM konsantrasyonda sellobiozun 60 dakika reaksiyon süresinde 4400 mg/litre iken 120 dakikaya ulaşıldığında 4900 mg/litreye yükseldiği görülmüştür. Bununla birlikte ramnoz miktarı ise aynı konsantrasyon için 3100 mg/litre'den 2550 mg/litre'ye düştüğü görülmektedir

$Al_2(SO_4)_3$ varlığında elde edilen şeker bileşiklerinde en çok sellobiyoz ve arabinoz+fruktoz olduğunu görmekteyiz. Bununla birlikte daha düşük miktarda mannoz+ksiloz+galaktoz da oluşmaktadır. Ramnoz 9100 mg/litre ile 75 mM $Al_2(SO_4)_3$ varlığında ve 60 dakika reaksiyon süresinde en yüksek miktarda oluştuğu görülmüştür. Sellobiyoz miktarı 100 mM'da 7200 mg/litre olarak 120 dakikada elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, hidrotermal parçalanma, levülinik asit, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$

Kaynakça

[1] M. Signoretto, S. Taghavi, E. Ghedini, F. Menegazzo, Catalytic Production of Levulinic Acid (LA) from Actual Biomass, Molecules. 24 (2019) 1–20. https://doi.org/10.3390/molecules24152760.

[2] K. Kang, R. Azargohar, A.K. Dalai, H. Wang, Hydrogen production from lignin, cellulose and waste biomass via supercritical water gasification: Catalyst activity and process optimization study, Energy Conversion and Management. 117 (2016) 528–537. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.008.

[3] A. Morone, M. Apte, R.A. Pandey, Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 51 (2015) 548–565.

https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.06.032.
[4] A.M.R. Galletti, C. Antonetti, V. de Luise, D. Licursi, N.N.O. di Nasso, Levulinic acid production from waste biomass, BioResources. 7 (2012) 1824–1834. https://doi.org/10.15376/biores.7.2.1824-1835.
[5] B. Basak, B. Bhunia, S. Mukherjee, A. Dey, Optimization of physicochemical parameters for phenol biodegradation by Candida tropicalis PHB5 using Taguchi Methodology, Desalination and Water Treatment. 51 (2013) 6846–6862. https://doi.org/10.1080/19443994.2013.770638.

[6] K. Kaygusuz, Oil and Gas Production and Consumption in Turkey, Energy Exploration & Exploitation. 20 (2002) 37–50. https://doi.org/10.1260/014459802760170394.
[7] J. Li, Y. Ma, L. Wang, Z. Song, H. Li, T. Wang, H. Li, W. Eli, Catalytic conversion of glucose into 5-Hydroxymethylfurfural by Hf(OTf)4 lewis acid in water, Catalysts (2015). https://doi.org/10.3390/catal6010001.

MANYETİT KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) GİDERİLMESİ

Kutay Çağlayan*, Ibrahim Uyar & Hasan Arslanoğlu

Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
kutay.caglayan@hotmail.com

Özet

Krom endüstride gerek metal ve alaşımları olarak ve gerekse bileşikleri olarak yaygın olarak kullanılır. Tabii olarak ve antropolojik aktivitelerle sulara karışan kromun en yaygın bulunduğu formlar Cr(III) ve Cr(VI)'dır.

Cr(III)'ün atıksulardan giderilmesi başta ucuz bir madde olan kireçle olmak üzere Na_2CO_3 ve NaOH gibi alkali özellikteki maddelerle $Cr(OH)_3$ halinde çöktürülerek giderilir. Cr(VI) türü ise direkt olarak çöktürülmesi zor olup önce Cr(III)'e indirgendikten sonra $Cr(OH)_3$ halinde çöktürmeyle giderilir.

Cr(III) ve Cr(VI)'nın atıksulardan giderilmesinde elektrokimyasal indirgeme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, buharlaştırma ve dondurma gibi teknikler de kullanılabilmektedir. Bu yöntemler kimyasal çöktürme yöntemine göre masraflı yöntemler olup ancak kromun kazanılmasının söz konusu olduğu şartlarda uygulanabilirler.

Riedel de Haen firmasının ürünü olan < 44 mm tane boyutundaki manyetit kullanıldı. Asit miktarı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, manyetit miktarı, sıcaklık ve temas süresi parametreleri değiştirilerek deneyler yapıldı. 50 mg/l konsantrasyonunda Cr(VI) ve indirgeme reaksiyonu gereğince 1 stokiometrik asit miktarı içeren çözeltilerin, 40 g/l dozundaki manyetitle 6 saatten fazla bir süre temas ettirilmesiyle Cr(VI)'nın % 70'inden fazlası indirgenmektedir. Reaksiyon stokiometrisine göre 750 mg-Cr(VI)/g manyetit şeklinde bir etkinlik beklenirken, elde edilen 1-1.5 mg-Cr(VI)/g manyetit indirgeme etkinliği, yapısının çok sıkı bir kristal yapıda (ferritik yapı) olması nedeniyle, manyetitin ($FeO.Fe_2O_3$) yapısındaki Fe(II) nin indirgemeye çok az iştirak ettiği sonucunu vermiştir.

Problem Durumu

Krom, II, III, IV, V ve VI oksidasyon basamaklarında bulunmakla beraber kararlı olarak III ve VI oksidasyon basamaklarındaki bileşikleri halinde bulunur. Kromun tuzları başlıca tekabül eden krom oksitlerden elde edilirler. Bunlar başta metal kaplama, refrakter madde yapımında, deri tabaklama işlemlerinde, boya pigmenti yapımında, kuru pil yapımında, organik kimyasalların elde edilmesinde, korozyon kontrol ajanı olarak ve daha birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Son yıllarda metalurji sanayinde yaygın olarak kullanılan kromun (krom demir alaşımları ve krom metalinin) yaklaşık % 95'i ferrokrom şeklinde uygulama bulur. Ferrokromun % 90'ı başlıca paslanmaz

ve ısıya dirençli çelik yapımında kullanılmaktadır. Paslanmaz çelikler % 12-40 arasında krom içerir. Krom, çeliğe başlıca yüksek karbonlu ferrokrom şeklinde ilave edilir.

Çelik üretiminde kullanılışı nedeniyle krom, savunma sanayiinin vazgeçilmez metallerinden biridir ve bu açıdan stratejik öneme sahiptir. Konvansiyonel silahların üretimi dışında otomotiv, gemi, denizaltı ve uçak sanayi gibi birçok sektörlerde krom alaşımlı çelikler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Diğer taraftan kromit cevheri ($FeO.Cr_2O_3$), nötr özellikte oluşu ve yüksek sıcaklıkta erime özelliği nedeniyle refrakter madde (özellikle refrakter tuğla) yapımında kullanılır. Bu amaçla % 30-35 Cr_2O_3 içerikli düşük tenörlü cevherler değerlendirilir.

Yöntem

İlk etapta asit miktarının Cr(VI) indirgenmesi üzerine etkisi incelendi. Bu amaçla indirgenme reaksiyonu olarak pH 2 veya daha asidik durumda baskın türün $HCrO^{4-}$ olduğu dikkate alınarak, indirgeme olayının da aşağıdaki reaksiyon gereğince cereyan ettiği varsayılarak

gerekli asit miktarı hesaplandı. Bu miktara 1 stokiometrik asit miktarı (1 SAM) adı verildi. Buna göre, 50 mg/l Cr(VI) içerecek ve 1; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0; 4.0 ve 5.0 SAM asit içerecek şekilde stok Cr(VI) çözeltisiasit konularak 200 ml çözelti hazırlandı. Buna 40 g/l dozunda, yani, 8 g Fe_3O_4 ilave edilerek 300 d/dk hızla 25°C sıcaklıkta, ZHWY-200D model sabit sıcaklık çalkalayıcı kullanılarak çalkalandı. Değişik sürelerin sonunda örnekler alındı, santrfüjlendi ve sıvı kısım mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntülerde Cr(VI) analizleri yapıldı.

Daha sonra stokiometrik asit miktarı (SAM) olarak 1 seçildi. Diğer şartlar aynı kalmak kaydıyla manyetit dozu 10; 20; 30 ve 50 g/l olarak deneyler gerçekleştirildi (40 g/l dozu sonuçları önceki deney serisi sonuçları olarak değerlendirildi). Aynı zaman peryotları sonunda alınan örneklerin analizleri yapıldı.

Üçüncü etapta manyetit dozu olarak 40 g/l ve asit miktarı olarak 1 SAM seçilmek suretiyle, 40°C ve 55°C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirildi ve analizler yapıldı. Önceki seri deneylerden 25°C sonuçları da dahil edilerek sıcaklığın ve sürenin Cr(VI) indirgenmesi üzerine etkisi incelendi.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Atıksularda bulunabilen ve krom içerikli iyonların en tehlikeli şekli olan kromun altı değerlikli olarak bulunduğu kromat iyonlarının en etkin arıtımı için öncelikli olarak Cr(III) şekline indirgenmesi gerekir. Bu amaçla kullanılan maddelerden bir grubunu demir metali veya demir (II) bileşikleri oluşturur. Çok çeşitli demir içerikli maddeler bu alanda araştırılmıştır.

Bu çalışmada Fe_3O_4 ($FeO.Fe_2O_3$) bileşiminde bulunan sentetik manyetitin Cr(VI)'yı indirgeme şartları üzerine bazı deneyler yapıldı. Spinel yapıda bulunan ve sağlam kristal yapıdaki bu bileşiğin içerisindeki iki değerlikli demirin bu işlemi gerçekleştirip gerçekleştiremeyeceği veya ne dereceye kadar

gerçekleştirebileceğini belirlemek üzere bazı sistematik deneyler yapılarak asit miktarı, manyetit miktarı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, sıcaklık ve sürenin etkileri incelenerek aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

1- İndirgeme işlemindeki önemli parametrelerden birisi asit miktarıdır. Asit miktarı arttıkça indirgeme etkinliği de artmaktadır. Ancak reaksiyon stokiyometrisine göre çok yüksek miktarda asit gerektiği için ve sonuçta oluşacak Cr(III)'ü çöktürmek için fazla miktarda alkaliye ihtiyaç gösterebilir. Bu nedenle en az miktarda asit kullanılması proses ekonomisi açısından önemlidir.

2- 50 mg/l başlangıç Cr(VI) konsantrasyonundaki çözeltilerde 1 stokiyometrik miktarda asit varlığında manyetit miktarını arttırmakla indirgeme de artmaktadır. 40 g/l manyetit dozu kullanıldığında 480 dakika sürenin sonunda % 75 civarında bir indirgeme meydana geldiği bulunmuştur. Bu da yaklaşık 1 mg Cr(VI)/g-manyetit demektir. Yani 1 g manyetit 1 mg Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgiyor anlamına gelir. Oysa reaksiyon stokiyometrisine göre % 100 verim gerçekleştiğinde 750 mg/g Cr(VI) indirgeme etkinliği gerçekleşmeliydi. Bu da manyetitteki Fe(II)'nin çok az bir etkinlikle reaksiyon verdiği anlamına gelmektedir.

3- Sıcaklık arttıkça Cr(VI)'nın indirgenme etkinliği de artmaktadır. 50 mg/l başlangıç Cr(VI) konsantrasyonundaki çözeltilerde 1 stokiometrik miktarda asit varlığında 40 g/l manyetitle 55°C'de gerçekleştirilen deneylerde % 85 civarında bir indirgeme gerçekleşmiştir. Bu durumda indirgeme 120-240 dakika arasında gerçekleşmektedir, yani daha kısa sürede olmaktadır. İndirgeme etkinliği de 1 mg Cr(VI)/g-manyetit değerinin biraz üzerine çıkmak suretiyle gerçekleşmiştir. 55°C sıcaklıkta 100 ppm'lik çözeltideki indirgeme etkinliği % 60 civarında olup yaklaşık 1.5 mg-Cr(VI)/g-manyetit olarak hesaplanabilir.

Nihai bir sonuç olarak, sentetik manyetitin yapısının sağlam olması nedeniyle bünyesindeki Fe(II)'nin Cr(VI) için etkin bir indirgen olmadığı söylenebilir. Katı maddenin yüzeyinde bir pasifleşmenin olması olasılığı da akla gelmektedir. Manyetik etkisinin olması nedeniyle kullanılan manyetitin mıknatıs kullanılarak çözeltiden etkin bir şekilde ayrılması avantajı vardır. Etkinliğin artırılması ve indirgenmenin beklendiği şekilde gerçekleşmemesinin nedeninin ileri teknikler kullanılarak araştırılması gerekir.

Çalışma aynı zamanda Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Proje Numarası: FLÖAP-2023-4341 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Krom, Atık su, İndirgenme, Kimyasal Çöktürme, Çevre

Kaynakça

Aksu, Z., Sağ, Y., Kutsal, T., 1990, A Comparative stduy of the absorption of chromium (VI) ions to C. Vulgaris and Z. Ramigera, Environmental Technology, 11, 33-40.

Altundoğan H. S., Özer, A., Tümen, F., A Study on the reduction of hexavalent chromium in aqueous solutions by vinasse, Environmental Technology, 25, 1257-1263, 2004.

Altundoğan, H.S., Bahar, N., Müjde, B., Tümen, F., 2007, The Use of Sulphuric Acid-Carbonisation Products of Sugar Beet Pulp in Cr(VI) Removal, Journal of Hazardous Materials, 144, 255-264.

Altundoğan, H.S., Eraslan, M., Tümen, F., 2002, Şeker Pancarı Küspe Pres Suyu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Kromat Giderilmesi Üzerine Bir Araştırma, III. Ulusal Şeker Üretim Teknolojisi Sempozyumu-Şeker Üretiminde Verimliliğin Artırılması ve Kalitenin Yükseltilmesi, 17-18 Eylül 2002, Bildiriler kitabı, 114-124, TŞFAŞ, Ankara.

Anderson, J.N., Bolto, B.A., Pawlowski, L., 1984, A Method for chromate removal from cooling tower blowdown water, Nuclear and Chemical Waste Management, 5,125-129.

Anderson, J.S., Iobst, E.H., 1968, Case history of wastewater treatment in a general electric appliance plant, J. Water Control Federation, 40, 10, 1786-1795.

Aoki, T., Munemori, M., 1982, Recovery of chromium(VI) from wastewaters with iron(III) hydroxide, l-Adsorption mechanism of chromium(VI) iron(III) hydroxide, Water Research, 16, 793-796.

APHA–AWWA–WPCF, 1989, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 17th ed.

Arslan, N., Özer, A., Altundoğan, S., 1994, Taşkömürü yakan kalorifer kazanı külü ile sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın uzaklaştırılması, Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 6, 40-52.

ATSDR, 2015, Priority List of Hazardous Substances, http://www.atsdr.cdc.gov/spl/ (Erişim tarihi 01.03.2016).

AKSA AKRİLİK ATIK PAN ELYAFLARININ VE DİĞER ATIK POLİMERLERİN FARKLI SICAKLIKLARDA KARBONİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU

Yunus Önal [1,*], Selen Gökçe [2], Yusuf Yeşilay [2], Damla Taykoz [2], Sevda Utaş Alemdağ [2], Selim Beyazıt [2], Ali Demirci [2] & Aslı Ertan Özaydın [2]

[1] Kimya Mühendisliği Inönü Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Aksa Akrilik Kimya Sanayii A.ş.
yunus.onal@inonu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada AKSA Akrilik fabrikasında atık olarak elde edilen akrilik ve türevlerinin 500 ve 800oC maksimum sıcaklıklarda 10oC/dakika ısıtma hızında azot atmosferi kullanılarak 1 saat süre ile karbonizasyon işlemi yapılmıştır. Akrilik türevi atıkların her iki karbonizasyon sıcaklığında karbonize katı veriminin diğer tüm polimerlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Karbonize katı verimleri ağırlıkça %19.54-49.24 aralığında elde edilmiştir. PE temelli atıklarda tüm polimer piroliz olduğundan karbonize katı elde edilememiştir. Yapısı gereği tüm örneklerin azot değerlerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Karbonizasyon sonucu azot değerleri ağırlıkça %13.55-17.02 aralığında elde edilmiş olup yüksek karbonizasyon sıcaklığında dahi azotun kalması yapısal kararlılığın yüksek olduğunu göstermektedir. SEM fotoğraflarında fiber elyaf yapının büyük oranda korunduğu görülmekte olup elyaf yüzeyinde küçük çukurlar şeklinde gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. Tüm örneklerin yüzey morfolojisi oldukça homojendir. XRD sonuçlarına göre gerek ham polimerlerin gerekse karbonize katıların hem amorf hem de kristalin birimleri içerdiği görülmektedir. Her iki sıcaklıkta karbonizasyon sonucu örneklerin büyük oranda amorf yapıya dönüştüğü hem grafit hem de grafen yapılara dönüştüğü belirlenmiştir.

Problem Durumu

Polimer endüstrisi insan yaşamının her aşamasında kullanılan malzeme olarak kullanılmaya başlamıştır. Ürün çeşitliliği, renk, kapasite, malzeme türü vb. farklı ürünler açısından çok büyük miktarlarda tüketim söz konusudur. Bu durum polimer endüstrisi için hem hammadde hem de hammaddenin kaynağının sürdürülebilir olması açısından sorgulanabilir olmasına neden olmaktadır. Petrol endüstrisinin tükenebilir bir kaynağa sahip olması, tüketim miktarının çok büyük boyutlara ulaşması, atık miktarının sürekli artması polimer geri kazanımının geleceğin teknolojisi olması gerektiğini ortay koymaktadır. Günümüzde 4.5 milyar ton polimer atığın ve 2030 yılında 12.5 milyar ton olacağı tahmini çevresel bir felaket yanında doğa açısından belki de küresel ısınmanın temel sorumlusunun polimer atıklar olacağının göstergesidir. Polimer geri dönüşümünde polimerin türü yanında uygulanan geri dönüşüm teknolojisi de önemlidir. PET şişe atıklarının geri dönüşümünde elyaf eldesi, PP ve PE geri dönüşümünde atık polimerin yeni polimer ile karıştırılarak kullanımı, PP atıklarından OXO prosesi ile

2-ETH üretiminde kullanımı, PVC'den sıvı akaryakıt üretimi endüstriyel boyutlarda kullanım alanı bulmuştur.

Ancak elyaf endüstrisinde tekstil ürünlerinin geri kazanımı materyalin yapısından dolayı çok fazla güçlükler içermektedir. Farklı polimerik elyafların harmanlanıp üretildiği tekstil ürünlerinin geri kazanımı imkânsız hale gelmektedir. Tüm tekstil ürünlerinin hammadde olarak geri kazanımı yerine karbonizasyon ile endüstrinin ihtiyacı olan katma değerli ürünlere dönüşüm ön plana çıkmaktadır.

Bu grup içerisinde PAN elyaf azot içermesi dolayısıyla karbonizasyon sonucu aktif karbon üretimi yanında enerji depolama materyali olarak kullanımını mümkün kılacaktır. Karbonizasyon işlemi esnasında ağırlıkça %30 karbonize katı ve ağırlıkça %70 yanabilen gaz fazında karışım elde edilmektedir. Yanabilen gaz karışımı sistemin enerji ihtiyacı için kullanılma kapasitesine sahiptir. (1-8)

Yöntem

AKSA akrilik PAN üretiminde dünya genelinde üç işletmeden bir tanesidir. PAN üretimi esnasında üretilen her sonuç ürün için atık olarak PAN ortaya çıkmaktadır. Atık miktarı prosese ve sonuç ürünün özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. AKSA akrilik firması atıkları 7 grupta toplanmış olup hiçbir ön işleme tabi tutulmaksızın orijinal şekli ile deneylerde kullanılmıştır. Örnekler mod akrilik (MODA), akrilik yaş deşe (AKYD), saç üretim deşesi (SAÇÜD), akrilik kuru deşe (AKKD), homopolimer deşesi (HPOLD), UHMWPE1.aşama (PE1) ve UHMWPE2.aşama (PE2) şeklinde kodlanmıştır. Karbonizasyon işlemi üç bölge ısıtmalı, rampalı pilot ölçek silindirik fırında çelik reaktör ve çelik küvet içerisinde yapılmıştır. Karbonizasyon işlemi 500 ve 800oC sıcaklıkta 10oC/dakika ısıtma hızında 100 ml/dakika azot akış hızında maksimum sıcaklıkta 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Fırın oda sıcaklığına soğutulduktan sonra numune alınarak ağırlıkça karbonize katı ve yanabilen toplam piroliz gazı ve piroliz sıvısı verim hesapları yapılmıştır. Öğütülen ve plastik kaplara konulan ham ve karbonize örnekler karakterizasyon için FTIR, SEM, XRD ve elementel analiz (CHNS) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon analizleri İnönü Üniversitesi İBTAM laboratuvarında yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Tablo 1 incelendiğinde 500oC karbonizasyon işleminde PAN örneklerinin karbonize katı miktarları ağırlıkça %19.54-49.24 aralığında elde edilmiştir. %19.54 değeri proses şartları gereği yaş deşe olarak açığa çıkan PAN atığın ait olup çözücü içermesi nedeniyle düşük değerde kalmıştır. PE örneklerinin her ikisi de tamamen piroliz olmuştur. En yüksek karbonize katı verimi saç üretim deşesi atığında elde edilmiştir. 800oC sıcaklıkta karbonize katı verimleri ağırlıkça %19.06-47.94 aralığında elde edilmiştir. 500oC sıcaklık yükselmesi olmasına rağmen karbonizasyon verimindeki değişim oldukça sınırlı kalmıştır. Örneğin homopolimer deşesinde bu değişim 500°C sıcaklıkta elde edilen karbonize katıya nazaran ağırlıkça %2.41 azalma değerindedir. En fazla değişim ağırlıkça MOD akrilik numunesinde azalma %15.50 olarak elde edilmiştir.

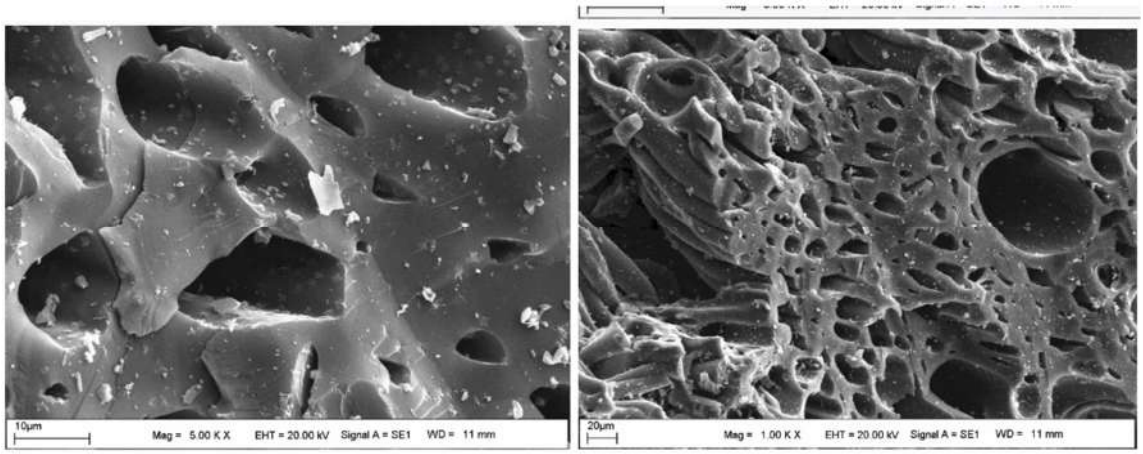
Bu durum PAN elyafının azot içermesi sonucu yapısal kararlılığının diğer polimerik yapılara göre daha fazla olması ile açıklanabilir.

Tablo 1. Karbonizasyon sonuçları %m/m

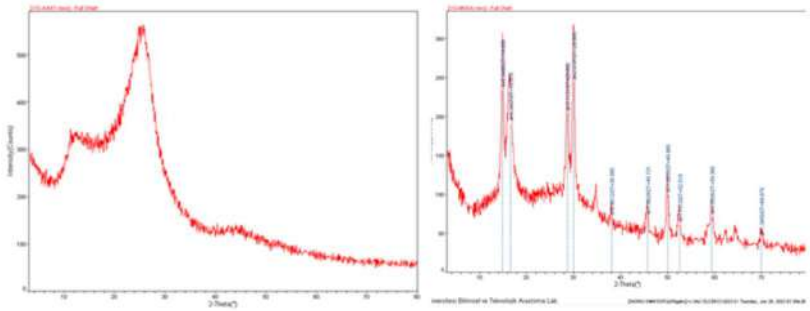
Örnek	500oC (m/m%)	800oC (m/m%)
Homopolimer deşe	Katı:48.63 Yanabilen:51.73	Karb. Katı: 47.46 Yanabilen:%52.54
Akr. Kuru deşe	Katı:49.03 Yanabilen:50.97	Katı:47.94 Yanabilen:52.06
Akr. Yaş deşe	Katı:19.54 Yanabilen:80.46	Katı:19.06 Yanabilen:80.94
MOD akrilik	Katı:48.40 Yanabilen:51.60	Katı:40.94 Yanabilen:59.06
UHMWPE 1.aşama	Katı:00.00 Yanabilen:100	Katı:00.00 Yanabilen:100
Saç üretim deşesi	Katı:49.24 Yanabilen:50.76	Katı:44.40 Yanabilen:55.60
UHHMWPE 2.aşama	Katı:00.00 Yanabilen:100	Katı:00.00 Yanabilen:100

AAK 4 örneğine ait SEM görüntüsünde fiber üzerinde farklı geometrilerde gözenekler oluştuğu açıkça görülmektedir. Polimerin erimesi sonucu fiber elyaf parçacıkları birbirlerine yapışırken fiber kesitlerinde dahi gözenek oluşumu önemlidir.

Şekil 2 incelendiğinde Karbonizasyon sonrası 12, 25 ve 43 2 teta değerlerinde amorf ve kristalin yapıda karbonize katı elde edildiği görülmektedir. Özellikle 25 ve 43 2 teta değerlerindeki XRD izleri sırasıyla grafit ve grafen yapılara atfedilmektedir. Ham Mod akrilik deşesine ait XRD spektrumunda kristalin birimlerin çoğunlukta olduğu görülmektedir. Piklerin simetrikliği kristalin yapının oldukça kararlı ve geometrik olarak düzenli kristalin birimlere sahip olduğunu göstermektedir. Ancak 500oC karbonizasyon sonucu polimerin erimesi ve yeniden yapısal düzenlenme sonucu kristalin birimler amorf birimlere dönüşmüştür.



Şekil 1. Ham ve karbonize PAN atıklarının SEM görüntüleri.



Şekil 2. Karbonize PAN atığının XRD spektrumu

Anahtar Kelimeler: atık PAN, karbonizasyon, elyaf

Kaynakça

1. Mingbo Wu, Qingfang Zha, Jieshan Qiu, Yansheng Guo, Hongyan Shang and Aijun Yuan Preparation and characterization of porous carbons from PAN-based preoxidized cloth by KOH activation. Carbon 42 (2004) 205–210.

2. Xiang Xi and D.D.L. Chung Colossal electric permittivity discovered in polyacrylonitrile (PAN) based carbon fiber, with comparison of PAN-based and pitch-based carbon fibers. Carbon 145 (2019) 734-739.

3. Jung-Eun Lee, Jiwon Choi, Dong Je Lee, Sungho Lee and Han Gi Chae Radial microstructure development of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers. Carbon 191 (2022) 515-524.

4. Yen-Ju Su, Tes-Hao Ko, Jui-Hsiang Lin Preparation of Ultra-Thin PAN-Based Activated Carbon Fibers with Physical Activation. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, 3610–3617 (2008).

5. Kiminori Onoa, Takaaki Tomai, Takafumi Ishii, Kosuke Kurushima, Shin Inamoto, Benjamin H. Rutz and Fumihiko Tanakaa Direct evidence for highly developed graphene in PAN-based carbon fibers. Carbon Trends 5 (2021) 100136. https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100136

6. Rania Awad, Alireza Haghighat Mamaghani, Yaman Boluk and Zaher Hashisho Synthesis and characterization of electrospun PAN-based activated carbon nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals for adsorption of VOCs. Chemical Engineering Journal 410 (2021) 128412. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128412

7. Biswajit Saha and George C. Schatz Carbonization in Polyacrylonitrile (PAN) Based Carbon Fibers Studied by ReaxFF Molecular Dynamics Simulations. J. Phys. Chem. B 2012, 116, 4684−4692. dx.doi.org/10.1021/jp300581b

8. Roland Schierholz, Daniel Kröger, Henning Weinrich, Markus Gehring, Hermann Tempel, Hans Kungl, Joachim Mayer and Rüdiger-A. Eichel The carbonization of polyacrylonitrile-derived electrospun carbon nanofibers studied by in situ transmission electron microscopy. RSC Adv., 2019, 9, 6267–6277. DOI: 10.1039/c8ra10491c

KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME (CVD) YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN $TiO_2/MoS_2/WS_2$ BAZLI İNCE FİLMLERİN FOTOELEKROKİMYASAL HİDROJEN ÜRETİMİ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Özlem Uğuz Neli* & Atıf Koca

Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
ozlem.uguz@marmara.edu.tr

Özet

Günümüzde enerji ihtiyacı büyük ölçüde fosil yakıtların kullanımı ile sağlanmaktadır. Ancak, fosil yakıtların tükenmesi, fosil yakıtlarının kullanımının sebep olduğu yoğun çevre kirliliği ve insan sağlığına tehdit oluşturması sebebi ile alternatif enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır. Yenilenebilir enerjiler arasında güneş enerjisi, küresel enerji krizini çözmek için en iyi alternatiftir. Güneş enerjisini kullanmanın bir yöntemi, suyun ayrıştırılması yoluyla yarı iletken ince filmler kullanılarak hidrojenin (H_2) fotoelektrokimyasal (PEC) yolla üretimidir. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip hidrojen, ideal güneş yakıtı adaylarından biridir. Bu çalışmada da homojen ve kompakt yapıya sahip ince filmlerin üretimi için oldukça etkili olan bir yöntem olan kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak $TiO_2/MoS_2/WS_2$ bazlı ince filmlerin fotoelekrokimyasal hidrojen üretimi performansları üç elektrotlu sistem ile 100 W m^{-2} şiddetinde ışık veren güneş ışığı simülatörü ile incelenmiştir. Üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisi, kristal yapıları, band aralığı değerleri SEM, FIB, XRD, UV-vis spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Çalışmada, kimyasal ve optik olarak kararlı TiO_2 nanoçubukları, yük taşıyıcıların etkinliğini sağlayarak yük taşıyıcıların rekombinasyonunu düşürmesi ile, MoS_2 ve WS2 de düşük band aralıkları sayesinde ışığın geniş spektrum aralığında ışık absorpsiyonunu kolaylaştırması ile fotoelektrokimyasal hidrojen üretim hızı performansını oldukça arttırmaktadır.

Teşekkür: Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a desteklerinden dolayı teşekkür ederiz (Proje No: 221M312).

Problem Durumu

İvmeli olarak artış eğilimi gösteren dünya nüfusu, ekonomik büyüme ve teknolojik gelişmeler, son zamanlarda artan küresel enerji talebinin en büyük nedenleri olarak kabul edilmekle beraber, çevresel sürdürülebilirlik ve enerji güvenliği konusundaki endişeleri arttırmaktadır. Günümüzde çevreye ve insan sağlığına kötü etkileri olan ve tükenebilir fosil yakıtlar, küresel enerji üretiminin birincil kaynağı olmaya devam ederken, birçok alternatif ve yenilenebilir seçenekler üzerinde çalışılmaktadır. Temiz ve enerji değeri yüksek olan hidrojen geleceğin en önemli enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir. Güneş ışığından faydalanılarak fotoelektrokimyasal yolla hidrojen üretimi bu anlamda gelecek vaad eden bir yöntemdir [1, 2]. Ancak, henüz fotoelektrokimyasal yolla hidrojen üretimi, stabilitesinin ve

veriminin düşüklüğü, ekonomik olmaması nedeniyle endüstriyel kullanıma uygun değildir. Fotoelektrokimyasal verim ve stabiliteyi arttırmak, kullanılan yarı iletken kompozitlerin morfolojik ve kristal yapı modifikasyonları, band pozisyonlarının ve band aralıklarının uygunluğu sağlandığı takdirde mümkün olacaktır. Bu amaçla, bu çalışmada TiO_2/MoS_2/WS2 bazlı fotoelektrotlar kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle sentezlenerek yüksek verimde hidrojen üretimini sağlayacak şekilde fotoelektrokimyasal performansın geliştirilmesi planlanmıştır. TiO2, düşük toksisitesi ve kararlılığı ile bu alanda en çok araştırılan yarı iletkenlerdendir. Ancak, TiO2'nin önemli bir dezavantajı, fotoabsorpsiyonu UV bölgesinde sınırlayan geniş band aralığına sahip olmasıdır (3.2eV). TiO_2 nanoçubuklarının geliştirilmesi yük taşıyıcıların etkinliğini sağlayarak yük taşıyıcıların rekombinasyonunu düşürmekte ve TiO_2'nin sahip olduğu dezavantajı minimuma indirmektedir [3]. MoS_2 ve WS2 yarı iletkenlerinin CVD yöntemi ile TiO_2 üzerine kaplanması da homojen ve kompakt yapıda bir ince film oluşumunu sağlayarak band aralığını düşürür ve fotoelektrottaki ışık absorpsiyonunun artmasını sağlar. Bu sayede yüksek verimde stabilitesi yüksek fotoelektrotlar üretilerek hidrojen üretimi performansının artması amaçlanır.

Yöntem

Üzerine titanyum dioksit nanoçubukları (TiO_2 NR) kaplanacak olan titanyum (Ti) folyolar temizlendikten sonra Ti folyo yüzeyi üzerine TiO2 NR'ları anodizasyon yöntemi ile kaplamak için sulu etilen glikol çözeltisi hazırlanarak içerisine %3'lük olacak şekilde NH_4F eklenmiştir. Bu çözelti içerisine Ti folyo ve Pt meş elektrotundan oluşan 2 elektrotlu sistem kurularak anodizasyon yöntemi ile (30 Volt) 1, 2, 3, 6 saat boyunca TiO_2 NR kaplaması yapılmıştır. Ardından TiO_2 filminin üzerine kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniğiyle ayrı ayrı MoS_2, WS2 ve MoS_2/WS2 kaplanarak sırasıyla Ti/TiO_2–NR/MoS_2, Ti/TiO_2–NR/WS2, Ti/TiO_2–NR/MoS_2/WS2 kompozit filmleri hazırlanmıştır. Bunun için, krozeler içerisine yerleştirilen sülfür, MoO_3 katısı ve Ti/TiO_2-NR, sırasıyla CVD cihazının sol, orta ve sağ bölmelerine yerleştirilmiştir. Sol bölmenin sıcaklığı 200°C'ye, orta ve sağ bölmelerin sıcaklıkları da 800°C'ye set edilmiştir. Argon atmosferi altında 30 dakikada istenilen sıcaklıklara çıkılarak bu sıcaklıklarda 10 dakika beklenilmiştir. İnce filmler kül fırınında kalsine edilerek morfolojik, yapısal ve kristal özellikleri SEM, FIB, XRD ve Raman ile incelenmiştir. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi performanslarını incelemek için üç elektrotlu sistem (çalışma elektrotu: üretilen filmler, karşıt elektrot: platin tel, referans elektrot: Ag/AgCl, SCE) kurularak 1 Sun (100 W m^{-2}) solar ışık altında açık devre potansiyeli, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, Mott-Schottky analizleri yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Ti folyo üzerine hazırlanan TiO_2 filminin XRD analizi ile XRD spektrumu elde edilmiştir. Spektrumda anataz formuna sahip TiO_2 filmine ait pikler net olarak görülmektedir. Sırasıyla 2θ= 25,8°, 38,2°, 38,8°, 40,5°, 48,5°, 53,4°'teki difraksiyonlar TiO_2'nin anataz fazının (101), (103), (004), (112), (200), (105) düzlemlerine karşılık gelmektedir. 2Θ= 35,5° açısına karşılık gelen difraksiyon ise Ti folyoya aittir [4]. Farklı sürelerde anodizasyona tabi tutularak hazırlanan Ti/TiO_2–NR altlıklarının (filmlerinin) içerisinden en iyi morfolojiye sahip olan numune iki saatlik anodizasyona uğratılmış TiO_2 film numunesidir. Bu numuneye, x 250.000 büyütme ölçeğinde çekilmiş odaklanmış iyon demeti (focused

ion beam, FIB) analizi yapılmıştır. Elde edilen görüntüde, filmi oluşturan TiO_2 NR'ların tübüler dizilimleri görülmektedir. Ti folyo üzerine kaplı TiO_2 filmlerinin Raman spektrumları elde edilmiştir. Raman spektrumlarında, 130 cm^{-1}, 386 cm^{-1}, 523 cm^{-1}, 649 cm^{-1} Raman kaymalarına karşılık gelen pikler sırasıyla Eg, B1g, A1g, Eg Raman aktif modlarına karşılık gelmektedir. Bu pikler TiO_2'nin anataz fazında olduğunu göstermektedir [5]. CVD tekniği ile hazırlanan Ti/TiO_2–NR/MoS_2, Ti/TiO_2–NR/WS_2, Ti/TiO_2–NR/MoS_2/WS_2 filmlerinin Raman analizleri de yapılmıştır. MoS_2'nin Ti/TiO_2–NR üzerine kaplanmasıyla Ti/TiO_2–NR'a ait olan Raman piklerinde kayma olduğu ve 380 cm^{-1} ve 410 cm^{-1} pozisyonlarında MoS_2'nin varlığını gösteren iki Raman pikinin ortaya çıktığı görülmüştür. Benzer şekilde üretilen Ti/TiO_2–NR/WS2, Ti/TiO_2–NR/WS2 ve Ti/TiO_2–NR/MoS_2/WS2 filmlerinin de analizleri ile WS2'nin 350 cm^{-1} ve 530 cm^{-1} civarında Raman pikleri verdiği görülmüştür. Ti/TiO_2–NR/MoS_2, Ti/TiO_2–NR/WS2, Ti/TiO_2–NR/MoS_2/WS2 filmlerinin XRD spektrumları elde edilmiştir. Buna göre Ti folyo üzerinde kaplı olan TiO_2–NR'un anataz fazının korunduğu ve MoS_2'nin hekzagonal faza sahip olduğu anlaşılmıştır [6]. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi performansı analizleri (açık devre potansiyeli, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, Mott-Schottky analizleri) ile ilgili olarak, üretilen filmlerin oldukça homojen ve düzgün oluşmasını sağlayan kimyasal buhar biriktirmesi yönteminin kullanılması, band aralığı düşük olan MoS_2 ve WS2 (~1.80 eV) ile fotostabilitesi oldukça yüksek olan TiO_2'nin kompozitleri ile oldukça yüksek fotoakım değerlerine ulaşılarak stabilitenin uzun süre korunacağı beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal buhar biriktirme, fotoelektrokimyasal performans, titanyum dioksit, molibden disülfür, tungsten disülfür.

Kaynakça

[1] A.E. Karaca, I. Dincer, Design and experimental investigation of a new photoelectrochemical reactor for green hydrogen production, Chemical Engineering Science, 265 (2023) 118181.

[2] Ö.U. Neli, Ö. Budak, F. Karaca, B. Keskin, A.R. Özkaya, A. Koca, Design of novel metal chalcogenide photoanodes supported with reduced graphene oxide for improvement of photoelectrochemical hydrogen evolution, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 440 (2023) 114657.

[3] S.K. Saraswat, D.D. Rodene, R.B. Gupta, Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 89 (2018) 228-248.

[4] M. Benčina, A. Iglič, M. Mozetič, I. Junkar, Crystallized TiO2 nanosurfaces in biomedical applications, Nanomaterials, 10 (2020) 1121.

[5] T. Appadurai, C.M. Subramaniyam, R. Kuppusamy, S. Karazhanov, B. Subramanian, Electrochemical performance of nitrogen-doped TiO2 nanotubes as electrode material for supercapacitor and Li-ion battery, Molecules, 24 (2019) 2952.

[6] H. Miao, X. Hu, Q. Sun, Y. Hao, H. Wu, D. Zhang, J. Bai, E. Liu, J. Fan, X. Hou, Hydrothermal synthesis of MoS2 nanosheets films: Microstructure and formation mechanism research, Materials Letters, 166 (2016) 121-124.

ELEKTRODEPOZİSYON YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT/KOBALT FTALOSİYANİN KOMPOZİTİNİN SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARINDA KULLANILMASI

Özlem Budak [1,*], Nazlı Farajzadeh [2], H. Yasemin Yenilmez [2], Zehra Altuntaş Bayır [2] & Atıf Koca [1]

[1] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
[2] Kimya Istanbul Teknik Üniversitesi
ozlem.budak@marmara.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, yüksek spesifik kapasitans, yüksek spesifik enerji/güç ve uzun çevrim ömrü sağlayabilen kobalt ftalosiyanin/indirgenmiş grafen oksit kompozit filmi (CoPc-ErGO) tek aşamalı elektrodepozisyon tekniği ile hazırlanmıştır. CoPc-ErGO kompozit filmi, Ni köpük substratı üzerinde grafen oksitin elektrokimyasal yolla indirgenmesi ve kobalt ftalosiyaninin eş zamanlı elektropolimerizasyonu ile üretilmiş ve hazırlanan elektrotlar Ni/CoPc-ErGO olarak adlandırılmıştır. Elektrodepozisyon prosesi oda sıcaklığında -1,8–1,3 V (Ag/AgCl) potansiyel aralığında ve 100 mV s-1 tarama hızında tekrarlı döngüsel voltametri (rCV) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Raman spektroskopisi analizi ile sentezlenen kompozit filmlerin yapısı doğrulanmıştır. Hazırlanan kompozit elektrotların elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile incelenmiştir. Elektrokimyasal performans ölçümleri, kobalt ftalosiyanin ve indirgenmiş grafen oksitin birbiri ile sinerjistik etkileşimi sonucu elde edilen kompozit yapının spesifik kapasitansı ve döngüsel performansı iyileştirdiğini göstermiştir. Sonuç olarak bu çalışma, yakın gelecekte Ni/CoPc-ErGO kompozitlerinin yüksek performanslı yeni nesil süperkapasitör uygulamaları için umut verici alternatif bir malzeme olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Teşekkür: Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir [Proje No:122Z036].

Problem Durumu

Endüstriyel gelişmeler ve toplumların yaşam standartlarının yükselmesine bağlı olarak enerji ihtiyacı giderek artmaktadır. Artan enerji talebini karşılayabilmek amaçlı sürdürülebilir ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesinin yanı sıra enerji depolamak için de sürdürülebilir çözümlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle son yıllarda araştırmacılar, yeni enerji depolama yöntemleri arasında sayılan elektrokimyasal enerji depolama üzerine yoğun çalışmalar gerçekleştirmektir. Elektrokimyasal enerji depolama cihazları arasında bataryalar, endüstride çok sayıda uygulama alanı bulmasına rağmen bataryaların düşük güç yoğunluğu, kısa sürede yüksek güç ihtiyaçlı

uygulamalar için kullanımı kısıtlamaktadır. Bu sorun, daha yüksek güç yoğunluklu, çok hızlı şarj/deşarj döngüsü ve uzun çevrim ömürleri sağlayabilen süperkapasitör (SC) kullanımı ile büyük ölçüde giderilebilmektedir. Farklı enerji depolama ve dönüşüm sistemleri arasında spesifik enerji/güç yoğunluğu ilişkisi Ragon Grafiği ile gösterilmektedir.

Süperkapasitörler, elektron geçişini sağlayacak uygun bir elektrolitin içerisine daldırılmış çalışma elektrotu ve karşıt elektrot olmak üzere iki elektrotun bir araya getirilmesi ile hazırlanmaktadır. Süperkapasitörler, elektriksel çift katman süperkapasitörler (EDLCs) (karbon bazlı malzemeler), pseudo-süperkapasitörler (metal oksit ve iletken polimerler) ve hibrit süperkapasitörler (H-SC) olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir [1].

Günümüzde yapılan çalışmalarda, pseudo-süperkapasitör üretiminde metal oksitlerle kıyaslandığında yüksek iletkenlik ve sentez kolaylığı sağlayan iletken polimerler tercih edilmeye başlanmıştır. Ancak, bu tür pseudo-süperkapasitörlerde görülen düşük çevrim ömrü ve düşük güç yoğunluğu gibi dezavantajlar da karbon bazlı EDLC süperkapasitör ile pseudo-süperkapasitörün bir arada kullanıldığı hibrit süperkapasitörlerin geliştirilmesi ile giderilmeye çalışılmaktadır.

Kimyasal yapısı dört izoindol biriminden oluşan organik yarı iletken sınıfından olan metalli ftalosiyaninler (MPc), özellikle CoPc, yüksek yük hareketliliği ve redoks özellikler sergilemesi ile süperkapasitör uygulamalarında ilgi görmektedir [2]. Bunun yanında, yüksek yüzey alanı ile indirgenmiş grafen oksit (RGO), elektrottaki aktif bölgeleri arttırmakta ve yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek akım yoğunluklarında redoks ve adsorpsiyon-desorpsiyon reaksiyonlarını kolaylaştırmaktadır [3].

Bu doğrultuda bu çalışmada, CoPc ve rGO ile, tek aşamalı elektrodepozisyon metodu uygulanarak tekrarlanabilir, kolaylıkla kontrol edilebilir ve bağlayıcı kullanma gereksinimi olmadan elektrot hazırlanması ve hazırlanan elektrotun süperkapasitör uygulamasındaki performansı incelenecektir.

Yöntem

İlk olarak 1x1 cm2 boyutunda kesilen ve substrat olarak kullanılacak Ni köpük, yüzeyi temizleme amaçlı aseton, demineralize su ve etanolde 15 dk ultrasonikasyona tabi tutulmuş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elektrodepozisyon elektroliti CoPc, asetonitril (AN) ve tetrabütilamonyum perklorat (TBAP) içermektedir. Hazırlanan çözelti, çalışma elektrotu olarak Ni köpük, karşı elektrot olarak Pt teli ve referans elektrot olarak Ag/AgCl'den oluşan üç elektrotlu sisteme aktarılmıştır. Tekrarlı döngüsel voltametri (rCV) tekniği ile 0-1,3 V vs. Ag/AgCl potansiyel aralığında ve 100 mV s-1 tarama hızında elektrodepozisyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Farklı olarak, Ni/CoPc-ErGO kompozitlerinin hazırlanması için rCV tekniği -1,8-1,3 V potansiyel aralığında 100 mV s-1 tarama hızında uygulanmıştır. Elektrodepozisyon sonrasında hazırlanan Ni/CoPc ve Ni/CoPc-ErGO elektrotları Ar atmosferinde yatay bir fırında 100oC'de 1 saat tavlanmıştır.

Kompozit filmlerin yapı karakterizasyonu, Raman spektrometresi (STEX-100, 514 nm dalga boyu) cihazı ile yapılmıştır. Elektrokimyasal performans ölçümleri, 1 M KOH sulu çözeltisi varlığında oda

sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kompozit filmlerin tersinirlik derecesi analizi ise elektrokimyasal yolla farklı tarama hızlarında CV testleri ile sağlanmıştır. Hazırlanan elektrotların spesifik kapasitansını belirlemek için galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ölçümleri yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi, 10 mV sabit genlikte 105-10-2 Hz frekans aralığında uygulanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

CoPc-ErGO filmleri hem kobalt ftalosiyaninin polimerizasyonunu hem de grafen oksitin elektrokimyasal indirgemesini içeren tüm potansiyel aralığında (-1,8-1,3 V vs. Ag/AgCl) Ni köpük üzerinde elektrodepozisyon tekniklerinden bir olan rCV uygulanarak sentezlenmiştir.

CoPc ve CoPc-ErGO kompozitlerinin varlığı Raman spektrumları ile kanıtlanmıştır. 558 cm-1 (A1g) ve 688-877 cm-1 (B1g)'de kaydedilen pikler sırasıyla benzen halkası deformasyonunu ve makrosiklik varlığı doğrulamaktadır [4]. Bunun yanı sıra, 1040 cm-1 ve 1116 cm-1'de bulunan pikler sırasıyla C-N esneme, C-H bükülme ve pirol varlığını doğrulamaktadır [5]. Ayrıca, 1326 cm-1 ve 1540 cm-1 (Eg) konumlu pikler ise sırasıyla ftalosiyanin molekülüne bağlı Co metal iyonunu göstermektedir [6]. CoPc-ErGO kompozit yapısındaki rGO'dan kaynaklanan karakteristik D ve G bantları sırasıyla 1377 cm-1 ve 1593 cm-1 konumlarında ve CoPc moleküllerinin pikleri ile birlikte belirgin olarak tespit edilmiştir. Böylece, yapıya rGO eklendiğinde bu karakteristik piklerin kaydığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, D ve G bantları ile metal-nitrojen bantlarının benzer konumlarından dolayı söz konusu piklerin şekli genişlediği görülmüştür.

Elektrokimyasal performans ölçümlerinde CV analizi sentezlenen kompozit filmlerin redoks aktiviteleri ile ilgili bilgi sağlamaktadır. GCD analizi yardımı ile deşarj süresi belirlenerek spesifik kapasitans hesabı yapılmaktadır. EIS analizi ise hazırlanan elektrotların şarj/deşarj prosesleri sırasında karşılaşabilecekleri dirençler hakkında bilgi vermektedir. CoPc filmlerdeki optimum rGO bileşiminin, CV, GCD ve EIS elektrokimyasal performans ölçüm sonuçları baz alınarak belirleneceği düşünülmektedir. İlk olarak CoPc, tek bir GO konsantrasyonu içeren elektrolit varlığında elektropolimerize edilmiştir. Bu proses sırasında eş zamanlı olarak GO de rGO yapısına elektrokimyasal olarak indirgenmiştir. Elektrokimyasal özelliklerin incelenmesi için 1 M KOH çözeltisi kullanılmıştır. Sentezlenen CoPc-ErGO kompozit filminin CV profilleri, 0-0,5 V vs. SCE potansiyel aralığında 10 mV s-1 tarama hızında karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. CoPc-ErGO kompozit filmleri, elektrodepozisyon elektrolitindeki düşük GO konsantrasyonu nedeniyle pseudo-kapasitif davranış sergilemiştir. Farklı tarama hızlarında da redoks davranışın büyük ölçüde korunduğu görülmektedir. Ancak, RGO varlığında aynı tarama hızındaki CV eğrisi altına kalan alanın daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, Ni/CoPc-ErGO kompozit filmi ile daha yüksek spesifik kapasitans elde edildiğinin göstergesidir. GCD eğrilerinden de Ni/CoPc-ErGO elektrotunun daha yüksek performans sergilediği kanıtlanmıştır. EIS analizi de Ni/CoPc-ErGO elektrotunun daha düşük iç dirence sahip olduğunu göstermiş ve diğer elektrokimyasal sonuçları desteklemiştir.

Gerçekleştirilen ilk çalışmalarda CoPc ve rGO malzemelerinin sinerjik bir etkileşim sonucu yüksek spesifik kapasitans gösterdiği anlaşılmıştır. Bu doğrultuda, elektrodepozisyon elektrolitindeki GO

konsantrasyonu optimize edilerek yüksek spesifik kapasitans sergileyen CoPc-ErGO kompozit filmlerinin hazırlanması hedeflenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektrodepozisyon, metalli-ftalosiyanin, indirgenmiş grafen oksit, süperkapasitör.

Kaynakça

1. Najib, S. and Erdem, E., *Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review.* Nanoscale Advances, 2019. 1(8), 2817-2827.

2. Ramachandran, R., Hu, Q., Rajavel, K., Zhu, P., Zhao, C., Wang, F., and Xu, Z.-X., *Non-peripheral octamethyl-substituted copper (II) phthalocyanine nanorods with MXene sheets: An excellent electrode material for symmetric supercapacitor with enhanced electrochemical performance.* J. of Power Sources, 2020. 471, 228472.

3. Abdel-Salam, A.I., Attia, S.Y., El-Hosiny, F.I., Sadek, M., Mohamed, S.G., and Rashad, M., *Facile one-step hydrothermal method for NiCo2S4/rGO nanocomposite synthesis for efficient hybrid supercapacitor electrodes.* Materials Chemistry and Physics, 2022. 277, 125554.

4. Das, N.M., Singh, A.K., Ghosh, D., and Bandyopadhyay, D., *Graphene oxide nanohybrids for electron transfer-mediated antimicrobial activity.* Nanoscale Advances, 2019. 1(9), 3727-3740.

5. Wang, X., Zheng, J., Qiao, K., Qu, J., and Cao, C., *Studies on structure and Raman spectroscopy of Ni-doped copper phthalocyanine thin films.* Applied surface science, 2014. 297, 188-194.

6.Szybowicz, M., Bała, W., Fabisiak, K., Paprocki, K., and Drozdowski, M.i., *The molecular structure ordering and orientation of the metallophthalocyanine CoPc, ZnPc, CuPc, and MgPc thin layers deposited on silicon substrate, as studied by micro-Raman spectroscopy.* J. of materials science, 2011. 46, 6589-6595.

Li-ZENGİN NMC SENTEZİ VE SN KATKILAMA İLE PİLİN DÖNGÜ KARARLILIĞININ ARTTIRILMASI

Ali Yalçın [1,*], Muslum Demir [2], Mehmet Oğuz Güler [3], Mehmet Gönen [1] & Mesut Akgün [4]

[1] Kimya Mühendisliği Süleyman Demirel Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi
[3] Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Sakarya Üniversitesi
[4] Kimya Mühendisliği Yıldız Teknik Üniversitesi
chemicalyalcin@gmail.com

Özet

Lityum iyon bataryalarında katot malzemesi olarak kullanılan Li-zengin NMC metal oksitler, yüksek teorik spesifik kapasiteye sahip olmaları nedeniyle yeni nesil bataryalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Elektrikli araç sektörünün ihtiyaç duyduğu uzun menzil için yüksek deşarj kapasitene ve uzun batarya ömrü için daha yüksek döngü kararlılığına sahip batarya hücrelerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Ancak, yüksek döngülerde, katot malzemesinin sergilediği düşük hız kapasitesi, düşük döngü performansı ve yüksek kapasite kaybından dolayı, lityum bataryaları performans kaybı yaşamaktadır. Bu sorunların giderimi veya azaltılması için, katot malzemesinin kristal örgüsüne metal katkılama işlemi uygulanmaktadır. Bu çalışmada, katkısız Li1.2Mn0.52Ni0.2Co0.08O2 ve 0.015 mol Sn katkılı Li1.2Mn0.505Sn0.015Ni0.2Co0.08O2 katot malzemesinin sentezi, Pechini yöntemi kullanılarak, gerçekleştirilmiştir. Katkısız örneğin başlangıç deşarj kapasitesi 232,66 mAh/g'ken, 0.015 Sn katkılı örneğin deşarj kapasitesi 247,59 mAh/g olarak ölçülmüştür. C/3 akım yoğunluğunda, 120 döngü sonunda kapasite tutma değerleri ise, katkısız örnek için %81,77'ken, katkılı örnek için %93,88 olarak hesaplanmıştır. Li1.2Mn0.505Sn0.015Ni0.2Co0.08O2 katodunun elektrokimyasal performansındaki artış, Sn katkılama ile yapısal kararlılığın geliştirilmesinin yanı sıra, omik direncin azaltılmasından kaynaklanmaktadır.

Problem Durumu

Lityum iyon bataryalarının yüksek deşarj kapasitene sahip olması, yüksek akım yoğunluklarında sergiledikleri hız performansı ve çevrim ömründen dolayı, elektrikli araçlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Li-iyon bataryalarının kullanıldığı elektrikli araçların sayısı her geçen gün artmaktadır. Bu duruma paralel olarak, benzin, dizel ve LPG gibi yakıtlar ile çalışan araçların sayısında düşüş olacaktır. Aynı zamanda, fosil yakıtlar ile çalışan araçlardan atmosfere salınan CO_2 miktarında önemli bir düşüş olacağı öngörülebilir. Gelecekte, fosil yakıt rezervlerinin azalması nedeniyle, araçlarda bu yakıtların yerine daha yeşil, ucuz, CO_2 emisyonuna sebep olmayan yakıtların tercih edilmesi önem arz etmektedir.

Li-iyon bataryalarında kullanılan katot elektrotu içerisindeki aktif Li elementi, artan şarj/deşarj süreçlerinden sonra, pilin performansını sınırlandırmaktadır. Pil hücresinde gerçekleşen katot-elektrolit arasındaki yan reaksiyonlar, HF saldırıları, geri dönüşü olmayan kapasite kayıpları ve döngü kararsızlığı

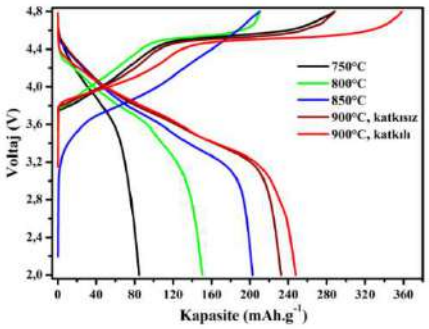
gibi problemler, Li-zengin NMC katot malzemelerinin ticarileşmesini engellemektedir. Bu problemler, şarj/deşarj esnasında, tabakalı yapının spinel yapıya geçişi, dentritik büyüme, SEI (Solid Electrolyte Interphase) tabaka oluşumu, tersinmez Li2O oluşumu ve katot malzemesinin kristal yapısının deforme olması ile ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada, Li1.2Mn0.52Ni0.2Co0.08O2 katot malzemesine, Sn katkılaması yaparak, yukarıda bahsedilen problemlerin azaltılmasıyla, pilin elektrokimyasal özellikleri geliştirilmiştir [1].

Yöntem

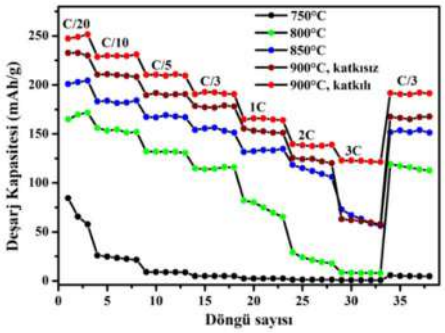
0,03 mol katkılı ve katkısız katot malzemelerinin sentezi için stokiyometrik oranda SnCl2, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ile %5 aşırı $LiNO_3$ tartılarak, 70 ml distile su içerisinde çözündürülmüştür. Etilen glikol (EG)/sitrik asit (SA)/çözeltideki toplam metal molar oranları 4:1:1 olacak şekilde etilen glikol tartılıp, sitrik asitle karıştırılmıştır. EG ve SA karışımı 95°C'ye ısıtılarak, manyetik karıştırıcıda, 200 dev/dk. hızında karıştırılmıştır. Buharlaşma işleminden sonra, jelatine benzer jel elde edilmiştir. Bu jel, petri kabına aktarılarak, 170°C'de 1 saat boyunca ısıtılmıştır. Daha konsantre hale gelen ürün, 480°C'de 1 saat sinterlenerek kompozit yapı elde edilmiştir. Ürün, agat havanda öğütülerek, alümina kroze içerisinde, 750-900°C'de farklı kalsinasyon sıcaklıklarında, 10 saat kalsine edilmiştir [1-3]. Sentezlenen katot malzemelerinden düğme piller hazırlamak için bir önceki çalışmada rapor edilen prosedür uygulanmıştır [4, 5]. Galvonastatik şarj/deşarj testleri, Neware BTS4000 batarya test cihazı ile oda sıcaklığında, 2-4,8 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans ölçümleri (EIS, Gamry Instruments) 10 kHz-10 MHz frekans aralığında, 10 mV pertürbasyon genliğinde gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Kalsinasyon süresi sabitken (10 saat) farklı kalsinasyon sıcaklığında (750-900°C) sentezlenen Sn katkısız numunelerin ve 900°C, 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen 0.015 Sn katkılı örneğin, C/20 akım yoğunluğundaki, başlangıç şarj/deşarj eğrileri Şekil 1'de, hız performans testleri Şekil 2'te ve döngü performansı Şekil 3'te gösterilmektedir. Şekil 1'de de görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça deşarj kapasiteleri artmaktadır. 900°C, 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen katkısız ve katkılı örneklerin C/20 akım yoğunluğundaki başlangıç şarj değerleri, sırasıyla, 288,70 ve 358,10 mAh/g'ken, başlangıç deşarj değerleri, 232,66 ve 247,59 mAh/g olarak ölçülmüştür. Sıcaklık arttıkça, farklı C hızlarında, numunelerin deşarj kapasitelerinde, belirgin artışların olduğu görülmektedir (Şekil 2). 900°C ve 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen Sn katkısız numunenin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi, C/10'da yaklaşık olarak 210,16 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 55,43 mAh/g olarak ölçülmüştür. 900°C ve 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen 0.015 mol Sn katkılı numunenin tersine çevrilebilir deşarj kapasitesi ise, C/10'da yaklaşık olarak 229,76 mAh/g'ken, akım yoğunluğu arttırıldığında 3C'de 122,32 mAh/g olarak belirlenmiştir. C/10'dan 3C'ye yükseltilen hız kapasitesi sonuçlarına göre, Sn katkısız ve Sn katkılı numunelerin kapasite tutma özelliği, sırasıyla, %26,38 ve %53,23 olarak hesaplanmıştır.

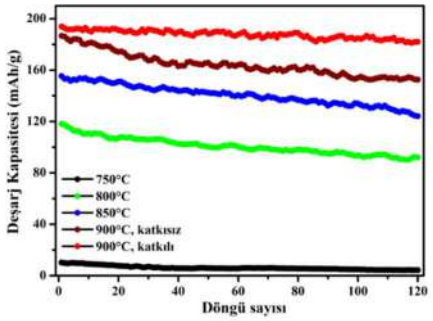


Şekil 1. C/20 akım yoğunluğundaki başlangıç şarj/deşarj eğrileri.



Şekil 2. Farklı akım yoğunluğundaki (C/20-3C) hız performans eğrileri.

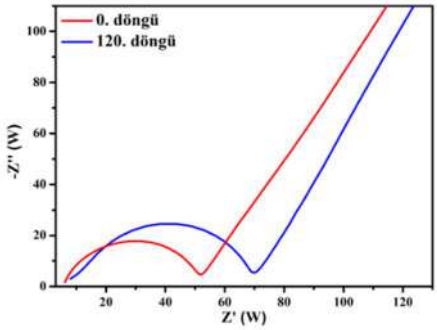
Sıcaklık arttıkça, örneklerin 120 döngü boyunca kapasite tutma değerlerinde artış söz konusudur ve kapasite tutma yüzdeleri, sırasıyla, %46,78; %77,14; %81,14; %81,77 ve %93,88'dir (Şekil 3). Sn katkılama ile Li-zengin NMC katot malzemesinin yapısal kararlılığının gelişmesi, kapasite tutma yüzdesindeki artışa neden olmuştur.



Şekil 3. C/3 akım yoğunluğundaki döngü performansları.

Şekil 4, Li1.2Mn0.505Sn0.015Ni0.2Co0.08O2 numunesinin empedans ölçüm eğrilerini göstermektedir. Burada, 0.015 mol Sn katkılı numunesinden yapılmış, hiç şarj/deşarj edilmemiş pil hücresinin ve 120 kez şarj/deşarj edilmiş aynı pil hücresinin empedans eğrileri görülmektedir. Şekil 4'te görülen yarım daire, katı elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki yük transfer direncini (Rct), eğimli çizgi, tabakalı oksit yapısındaki Li+'nın difüzyonunu temsil eden Warburg empedansını (Wo) ve yarım daire/gerçek eksen arasındaki kesişme, çözüm direncini (Rs) temsil etmektedir [6]. Hiç şarj/deşarj edilmemiş numunenin

Rs değeri, 6,15'ken, 120 döngü sonunda bu değer 8,02'ye yükselmekte, aynı örnek için 120 döngü sonunda Rct değeri ise, 52,00'dan, 69,81'e artmıştır. Katot elektrotunun yapısındaki Li+'nın katot ve anot elektrotları arasındaki difüzyonunun artan dirençle yavaşladığı anlamı taşımaktadır ve empedans testleri elektrokimyasal ölçümler ile de uyuştuğu tespit edilmiştir. Testlere göre, en iyi performansın 900°C, 10 saat kalsinasyon şartlarında sentezlenen 0.015 Sn katkılı Li1.2Mn0.505Sn0.015Ni0.2Co0.08O2 numuneye ait olduğu saptanmıştır.



Şekil 4. Li1.2Mn0.505Sn0.015Ni0.2Co0.08O2 numunesinin empedans eğrileri.

Teşekkür

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma (FBA-2021-4091) ve TÜBİTAK (221M626) projeleri ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Katot malzemesi, Lityum iyon pil, Pechini yöntemi, Sn katkılama

Kaynakça

[1] A. Yalçın, Tabakalı Lityum Metal Oksit Üretimi ve Elektrokimyasal Kapasitesinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul, (2022).

[2] M. Iftekhar, Synthesis and Characterization of Lithium-Manganese Rich Cathode Materials for Lithium Ion Batteries, PhD Thesis, Quaid-i-Azam University, Islamabad., (2016).

[3] M. Kunduraci, J.F. Al-Sharab, G.G. Amatucci, High-Power Nanostructured LiMn2-xNixO4 High-Voltage Lithium-Ion Battery Electrode Materials: Electrochemical Impact of Electronic Conductivity and Morphology, Chemistry of Materials, (2006) 3585-3592.

[4] A. Yalçın, M. Demir, S. Khankeshizadeh, M.N. Ates, M. Gönen, M. Akgün, Supercritical CO2-assisted synthesis of Lithium-rich layered metal oxide material for Lithium-ion batteries, Solid State Ionics, 383 (2022) 115991.

[5] A. Yalçın, M. Demir, M.O. Güler, M. Gönen, M. Akgün, Synthesis of Sn-doped Li-rich NMC as a cathode material for Li-ion batteries, Electrochimica Acta, 440 (2023) 141743.

[6] C. Lu, S. Yang, H. Wu, Y. Zhang, X. Yang, T. Liang, Enhanced electrochemical performance of Li-rich Li1.2Mn0.52Co0.08Ni0.2O2 cathode materials for Li-ion batteries by vanadium doping, Electrochimica Acta, 209 (2016) 448-455.

GIDA ATIĞI VE KÖMÜR TEMELLİ PİROLİZ SİSTEM KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Nurseli Görener Erdem*, Fatıma Büşra Aslan & Mehmet Melikoğlu

Kimya Mühendisliği Gebze Teknik Üniversitesi
ngorener@gtu.edu.tr

Özet

Son yıllarda sera gazı emisyonlarına bağlı küresel ısınmanın etkisiyle yenilenebilir kaynaklara bağlı enerji üretimi oldukça önemli bir konu haline gelmiştir. Küreselleşmenin ve hızlı nüfus artışının etkisiyle artan enerji talebi ve bu talebi karşılayan mevcut fosil yakıtların olumsuz çevresel etkileriyle birlikte yakın bir gelecekte tükenme ile karşı karşıya kalınacak olma olasılığı alternatif enerji sistemlerinin tasarlanması ihtiyacını ortaya koymaktadır. Günümüzde çeşitliliğinin fazla olması ve sürdürülebilir olması sebebiyle biyokütle temelli kaynaklar yenilenebilir enerji üretiminde oldukça önemli rol oynamaktadır. Yanma sırasında ortaya çıkan sera gazı salınımlarına bağlı çevresel etkilere rağmen yüksek miktardaki rezervler sebebiyle kömürden temiz enerji üretimi sağladığı ekonomik avantajlar da göz önüne alındığında sürdürülebilirlik ve enerji arz-güvenliği açısından oldukça önem arz etmektedir. Bu sebeple, mevcut proje kapsamında kestane kabuğu, biyokütle kaynağı olarak değerlendirilecek olup biyokütle-kömür temelli piroliz sistemi tasarlanarak bu sistemin teknik ve ekonomik olarak incelenmesi amaçlanmaktadır. Bu doğrultuda tane boyutları 50 μm'nin altında olan kömür ve kestane kabukları hem saf halde hem de kütlece farklı oranlarda karıştırılarak piroliz sistemine alınmıştır. Piroliz deneyleri inert azot atmosferinde 25-1000 ℃ sıcaklık aralığında 10℃/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Piroliz kinetiği Coats-Redfern, Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose ve Flynn-Wall-Ozawa modelleri ile incelenerek kinetik ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Mevcut çalışma ile gıda atıklarının yenilebilir enerji kaynağı olarak taşıdığı potansiyel ortaya koyulmuştur.

Problem Durumu

Son yıllarda artan nüfus ve küreselleşmeyle birlikte enerji üretimi ve tüketimi oldukça önemli bir konu haline gelmiştir. Yapılan araştırmalarda, 2040 yılına kadar dünya nüfusunun 10 milyarı geçeceği öngörülmekte ve enerji ihtiyacının da 12 milyon GWh'e ulaşacağı tahmin edilmektedir (Ul Saqib vd, 2019). Bu sebeple, artan talebi karşılayabilmek için alternatif enerji kaynakların kullanımı oldukça önemli hale gelmiştir. Özellikle, fosil yakıtların çevresel etkileri göz önüne alındığında, yenilenebilir kaynakların enerji üretiminde daha etkin kullanılması büyük önem arz etmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında kolay bulunabilirliği, çeşitliliğin fazla olması ve özellikle sera gazı emisyonlarının azaltılmasında üstlendiği rol ile biyokütle temelli kaynaklar sürdürülebilir temiz enerji üretim sistemlerinin tasarlanmasında kilit noktadadır. Özellikle ülkemizdeki çeşitliliği göz önüne alındığında, biyokütle temelli enerji üretim sistemlerinin tasarlanması ve kapsamlı olarak incelenmesi ülkemizin yenilenebilir enerji potansiyelinin belirlenmesinde önemli bir adım olacaktır. Bununla birlikte

düşük maliyeti ve sahip olduğu geniş rezervi ile enerji üretiminde kömür kullanımının uzun vadede ekonomik olarak sağladığı avantaj da son zamanlarda üzerinde önemle durulan bir konudur. Ancak, kömürden enerji eldesi sırasında salınan sera gazları çevre kirliliğine yol açmakla birlikte yanma sonucu ortaya çıkan atıklar da depolama ve bertaraf sorunlarına sebep olmaktadır. Bu sebeple, günümüzde yenilenebilir enerjiyle birlikte temiz kömür teknolojileri alanında da kapsamlı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Melikoglu, 2018).

Özellikle son yıllarda giderek artan bir problem haline gelen gıda atıkları ve bu atıkların uygunsuz bertarafı ile meydana gelen çevresel sorunlar da çözülmesi gereken konuların başında gelmektedir. Uluslararası Gıda ve Tarım Örgütü verilerine göre üretilen gıda ürünlerinin üçte biri atık olarak ortaya çıkmaktadır. Nüfus artışına bağlı gıda atıklarında meydana gelen artışlar besin kıtlığı, sera gazı emisyonlarında artış, verimsiz su ve arazi kullanımı gibi çeşitli çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir (Melikoglu vd., 2013). Bu bağlamda, gıda atıklarının yenilebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi hem atık kaynaklı çevresel problemlerin çözülmesine hem de biyokütle temelli enerji sistemlerinin tasarlanmasına katkı sağlayacaktır.

Yöntem

Düşük nem oranına getirilmiş kestane kabukları kırıldıktan sonra öğütücü yardımı ile parçalanarak, toz haline getirilecektir. Belirli elek aralığından geçirilerek homojen partikül büyüklüğü (<0.05mm) elde edilecektir. Belirli partikül büyüklüğüne sahip kömür ve kestane kabuğu numuneleri farklı karışım oranlarında hazırlanacaktır.

Piroliz deneyleri inert azot atmosferinde 25-1000 ℃ sıcaklık aralığında 10 ℃/dk sabit ısıtma hızında termogravimetrik yöntemler kullanılarak (TGA-DTG) gerçekleştirilecektir. Kestane kabukları ve kömürün hem saf halde pirolizi gerçekleştirilecek olup hem de kütlece farklı oranlarda (1:1, 1:2, 1:5) elde edilen karışım haldeki numunelerin pirolizi aynı çalışma koşulları altında gerçekleştirilecektir.

Piroliz prosesinde kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi için farklı kinetik modeller kullanılacaktır. Bu modeller yardımı ile reaksiyon derecesi (n), aktivasyon enerjisi (Ea) ve frekans faktörü (A) hesaplanacaktır. Kinetik parametreler hesaplanırken Coats-Redfern, Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose ve Flynn-Wall-Ozawa metotları uygulanacaktır. Ayrıca, termodinamik parametreler, reaksiyon entalpi değişimi (ΔH), Gibb serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) hesaplanacaktır. Ayrıca kömür ve kestane kabuğunun birlikte pirolizinin sinerjik etkisi incelenecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Biyokütle temelli piroliz sistemleri üzerine daha önce yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, mevcut çalışmada termogravimetrik (TG/DTG) analizler sonucunda kestane kabuklarının pirolizinin 3 adımda gerçekleşmesi öngörülmektedir. 0-200 ℃ arası ilk aşama, 200-600 ℃ arasında ikinci aşama ve 600-900 ℃ arasında da pirolizin son aşamasının gerçekleşmesi beklenmektedir. İlk aşamada, biyokütle içerisinde bulunan serbest ve bağlı suyun uzaklaşması izlenirken ikinci aşamada hemiselüloz ve selülozun

pirolizinin gerçekleşmesi beklenmektedir. Pirolizin son aşaması kestane kabuklarının kalıntılarının karbonizasyonudur (Shen vd., 2023).

Literatür incelendiğinde, saf kestane kabuklarının piroliz prosesinde $0.1<\alpha<0.9$ dönüşüm aralığında aktivasyon enerjisi için elde edilecek sonuçların Flynn-Wall-Ozawa kinetik modeline göre 164.62-392.95 kJ/mol, Kissinger-Akahira-Sunose kinetik modeline göre 155.63-378.91 kJ/mol ve Friedman kinetik modeline göre 168.06-386.56 kJ/mol değer aralığında olması beklenmektedir. Bununla birlikte, hesaplanan termodinamik parametrelerden entalpi (ΔH) değerlerinin Flynn-Wall-Ozawa kinetik modeline göre 160.12-385.92 kJ/mol, Kissinger-Akahira-Sunose kinetik modeline göre 151.13-371.89 kJ/mol ve Friedman kinetik modeline göre 163.56-379.08 kJ/mol değer aralığında olması beklenmektedir (Shen vd., 2023).

Biyokütlelerin tek başına pirolizi ile kıyaslandığında kömür ile karışım halinde pirolize alınmasının yarattığı pozitif etki literatürde pek çok farklı çalışmada gösterilmiştir (Merdun & Laougé, 2021) . Bununla birlikte, karışım oranlarına bağlı olarak inhibe edici etkilerin görüldüğü çalışmalarda mevcuttur (Ni vd., 2022). Bu sebeple, mevcut çalışma kapsamında kestane kabuğu ve kömürün birlikte pirolizinde pozitif sinerjik etki görülmesi beklenmekle birlikte inhibe edici sonuçlar alınabileceği de göz ardı edilmemektedir. Buna ek olarak, mevcut çalışmadan elde edilecek olası genel sonuçlar değerlendirildiğinde, kestane kabuğunun ve kömürün birlikte pirolizi sonucu açığa çıkan uçucu bileşenlerin kompozisyonunun her birinin tek başına pirolizi sonucu oluşan uçucu bileşenlere kıyasla pozitif yönde etkileneceği öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yenilenebilir enerji, gıda atığı, piroliz, termal kinetik.

Kaynakça

Melikoglu, M. (2018). Clean coal technologies: A global to local review for Turkey. *Energy Strategy Rev.*, *22*, 313–319.

Melikoglu, M., Lin, C. S. K., & Webb, C. (2013). Analysing global food waste problem: Pinpointing the facts and estimating the energy content. *Cent. Eur. J. Eng.*, *3*(2), 157–164.

Merdun, H., & Laougé, Z. B. (2021). Kinetic and thermodynamic analyses during co-pyrolysis of greenhouse wastes and coal by TGA. *Renew. Energ.*, *163*, 453–464.

Ni, Z., Bi, H., Jiang, C., Tian, J., Sun, H., Zhou, W., & Lin, Q. (2022). Research on the co-pyrolysis of coal gangue and coffee industry residue based on machine language: Interaction, kinetics, and thermodynamics. *Sci.Total Environ.*, *804*.

Shen, T., Zhang, F., Yang, S., Wang, Y., Liu, H., Wang, H., & Hu, J. (2023). Comprehensive study on the pyrolysis process of chestnut processing waste (chestnut shells): Kinetic triplet, thermodynamic, in-situ monitoring of evolved gasses and analysis biochar. *Fuel*, *331*.

Ul Saqib, N., Sarmah, A. K., & Baroutian, S. (2019). Effect of temperature on the fuel properties of food waste and coal blend treated under co-hydrothermal carbonization. *Waste Management*, *89*, 236–246.

KATALİTİK CO_2 METANASYONUNUN MAKİNE ÖĞRENMESİ ARAÇLARI KULLANILARAK İNCELENMESİ

Beyza Yılmaz*, Burcu Oral & Ramazan Yıldırım

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
beyzaylmz08@gmail.com

Özet

Bu çalışmanın amacı, katalitik CO_2 metanasyonu ile ilgili literatürde bulunan makaleleri inceleyerek kapsamlı bir veri tabanı oluşturmak ve bu veri tabanını makine öğrenmesi araçları kullanarak analiz etmektir. Bu hedefle, 2011 ve 2022 yılları arasında yayınlanmış 100 CO_2 metanasyon makalesi seçilmiş; bu makalelerde yer alan katalizör özellikleri, katalizör hazırlama yöntemleri, reaksiyon koşulları, CO2 dönüşüm yüzdeleri ve ürün miktarları gibi bilgiler toplanarak 4051 veri noktasından oluşan bir veri tabanı oluşturulmuştur. Öncelikle hazırlanan veri seti, veri setindeki önemli faktörleri ve bu faktörler arasındaki bağlantıları gözlemlemek için basit tanımlayıcı istatistikler kullanılarak incelenmiştir. Ardından, makine öğrenmesi araçları kullanılarak veri tabanı incelemesine devam edilmiştir. CO_2 dönüşümü çıktı değişkeni olarak belirlenip, veri tabanını oluşturan birçok katalitik ve operasyonel faktör aracılığı ile tahmin edilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar arasında Rassal Orman (Rastgele Orman) algoritması ile geliştirilen model ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, anlamlı değişkenleri belirlemek için Boruta analizi yapılmıştır. Rassal orman modelinin CO_2 dönüşümünü sırasıyla 6.4 ve 12.7'lik eğitim ve test kök ortalama karekök hata (RMSE) değerleri ile tahmin etmesi, modelin oldukça başarılı olduğunu göstermiştir.

Problem Durumu

Küresel ısınmanın en önemli sebeplerinden biri atmosferdeki CO_2 miktarının devamlı artmasıdır; bu gaz kızılötesi ışınların emilmesi ve yayılmasıyla atmosferik sıcaklığın yükselmesine neden olmaktadır[1]. Büyüyen enerji ihtiyacı ve fosil yakıtlara bağımlılık sebebiyle giderek artan CO_2 salınımını ve olumsuz etkilerini önlemek için, çeşitli CO_2 yakalama, depolama ve kullanma teknolojileri üzerine çalışılmaktadır. Gelecek vaat eden CO_2 kullanma teknolojilerinden biri olan katalitik CO_2 metanasyonu, CO_2'yi değerli bir gaz olan metana dönüştürmektedir [2,3]. Metanasyon, başka bir ifadeyle hidrojenasyon, CO_2'in hidrojen fazlalığında katalitik reaksiyona girerek metan ve su oluşturduğu sürece verilen isimdir; 1902 yılında Sabatier tarafından bulunmuştur [4]. Katalitik CO_2 metanasyonu, CO_2'in kararlı yapısı ve yan reaksiyonları sebebiyle zor bir süreçtir; ve bu nedenle metan üretimini artırmak için aktivitesi yüksek katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir [5-7]. Kinetik bariyerleri aşmak ve katalitik aktiviteyi artırmak için birçok deneysel çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda, yeni katalizör hazırlama yöntemleri, farklı metaller ve destek malzemeleri, çeşitli reaksiyon koşulları test edilmektedir. Yıllar süren deneysel çalışmalar, literatürde çok derin bir bilgi birikimine sebep olmuştur. Bu bilgi sistemli bir şekilde toplanıp, makine öğrenme araçları kullanılarak işlenildiğinde ileriye dönük çalışmalara rehberlik edebilir. Bu çalışmanın hedefi, literatürde katalitik CO_2 metanasyonu yayınlarını

inceleyip, veri toplayarak detaylı bir veri tabanı oluşturmak ve Rassal orman algoritmasını bu veriye uygulayarak CO_2 dönüşümünü tahmin etmektir.

Yöntem

Katalitik CO_2 metanasyon veri seti, "catalytic CO_2 methanation" ve "catalytic CO_2 hydrogenation" anahtar kelimeleri ile Web of Science aramasının alaka sıralaması kullanılarak 2011-2022 yılları arasında yayınlanan makalelerden 100 makale seçilerek oluşturulmuştur. Veri setinde 23 değişkene göre listelenmiş 527 farklı deney ve bu deneylerden elde edilen toplam 4051 veri noktası bulunmaktadır. İlk olarak, veri setinde bulunan önemli değişkenleri ve örüntüleri anlamak için basit tanımlayıcı istatistikler uygulanmıştır. CO2 dönüşümü çıktı parametresi olarak belirlenip, rassal orman algoritması kullanılarak tahmin edilmeye çalışılmıştır. Veri, eğitim (%80) ve test (%20) olmak üzere deney bazında düşünülerek ikiye ayrılmıştır; tahmin modelleri eğitim seti kullanılarak oluşturulup, test seti ile kontrol edilmektedir. Eğitim veri setindeki hiperparametre optimizasyonu için 5 katlı çapraz doğrulama yöntemi kullanılmıştır. Eğitim ve test setindeki eksik bilgiler, eğitim setindeki değişkenlerin ortalama değerleri kullanılarak tamamlanmıştır. Eğitim veri setiyle oluşturulan son tahmin modeli test seti kullanılarak test edilmiştir. Ve son olarak, en iyi rassal orman modeli için ağaç sayısı (ntree) ve düğümlerdeki veri noktası sayısı (node size) optimum değerleri sırasıyla 220 ve 5 olarak bulunmuştur. Boruta metodu kullanılarak değişkenlerin önem dereceleri analiz edilmiş ve model kurulurken kullanılan değişkenlerin hepsinin tahminde etkili olduğu tespit edilmiştir.

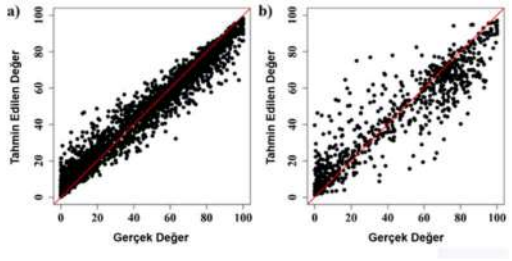
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Katalitik CO_2 metanasyonu hakkında literatürde yayınlanmış olan makaleler incelenerek kapsamlı bir veri tabanı oluşturulmuş ve bu veri tabanı makine öğrenmesi araçları kullanarak analiz edilmiştir. Hazırlanan veri setindeki önemli faktörleri ve bu faktörler arasındaki bağlantıları bulmak için kullanılan basit tanımlayıcı istatistikler, literatür hakkında özet bilgi vermektedir. Buna göre; Ni, yüksek katalitik aktivitesi, dikkate değer metan seçiciliği ve ucuzluğu sebebiyle en yaygın kullanılan aktif metaldir. Ancak, karbon birikmesi ve Ni-karbonil gruplarının oluşması nedeniyle düşük sıcaklıktaki kararlılığı düşüktür. Ni aktif metalinin katalizör içindeki ağırlığı genellikle %5-25 arasında değişmektedir ve katalitik aktivite kütlece %20 yükleme olana kadar artış göstermiştir. Çünkü Ni miktarındaki artış, katalizörde aktif alanlar sağlamaktadır, ancak fazla miktarda Ni parçacığı küçük gözenekleri tıkamaktadır ve katalizörün spesifik alanının azalmasına sebep olmaktadır. Ru ve Co metalleri de sıklıkla CO_2 metanasyon katalizörü olarak tercih edilmektedir, ancak metan üretiminin verimleri Ni'e göre düşük olduğu görülmüştür.

Katalitik aktivite; farklı destek malzemeleri, sentez yöntemleri ve çeşitli reaksiyon koşullarında çalışmalar yapılarak geliştirilmeye çalışılmıştır. CeO_2, SiO_2, N-doped Carbon, TiO_2 ve ZrO_2 gibi destek malzemeleri sık kullanılırken, literatürde en fazla tercih edilen destek malzemesi Al_2O_3 olmuştur. Al_2O_3, geniş yüzey alanı ve elverişli gözenek yapısı nedeniyle ilgi çekmektedir. Öte yandan, CeO_2 ve ZrO_2 verimi en yüksek olan destek malzemeleridir. Katalizör hazırlama yöntemleri incelendiğinde ise veri setini domine eden yöntemin Islaklığa Kadar Emdirme (Incipient Wetness Impregnation) ve Islak

Emdirme (Wet Impregnation) olduğu görülmektedir; ancak, Kuru Emdirme (Dry impregnation) ile hazırlanan katalizör en yüksek CO_2 dönüşümünü sağlamıştır.

Rassal orman algoritmaları kullanılarak CO_2 dönüşümü için geliştirilen model, CO_2 dönüşümünü sırasıyla 6.4 ve 12.7'lik eğitim ve test kök ortalama karekök hata (RMSE) ve 0.95 ve 0.87'lik eğitim ve test R2 değerleri ile başarılı bir şekilde tahmin etmiştir (Şekil 1). CO_2 dönüşümü tahmini için en etkili parametre reaksiyon sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, katalizör hazırlama yöntemi, destek malzemesi, metal ve yüklenen metal miktarı gibi katalizör özellikleri de CO_2 dönüşümü tahmininde önemli olmuştur.



Şekil 1. Rassal Orman modeline göre a) eğitim seti b) test seti tahmin edilen vs gerçek değerleri

Anahtar Kelimeler: CO_2 metanasyonu, katalitik CO_2 hidrojenasyonu, Makine öğrenmesi, Rassal orman

Kaynakça

1. Kim T, Song Y, Kang J, Ki S, Kim S. A review of recent advances in hydrogen purification for selective removal of oxygen: Deoxo catalysts and reactor systems. Int J Hydrogen Energy 2022:1–18.
2. Shafiee P, Alavi SM, Rezaei M. Mechanochemical synthesis method for the preparation of mesoporous Ni–Al2O3 catalysts for hydrogen purification via CO2 methanation. J Energy Inst 2021;96:1–10.
3. Fan WK, Tahir M. Current Trends and Approaches to Boost the Performance of Metal Organic Frameworks for Carbon Dioxide Methanation through Photo/Thermal Hydrogenation: A Review. Ind Eng Chem Res 2021;60:13149–79.
4. Strucks P, Failing L, Kaluza S. A Short Review on Ni-Catalyzed Methanation of CO2: Reaction Mechanism, Catalyst Deactivation, Dynamic Operation. Chemie-Ingenieur-Technik 2021;93:1526–36.
5. Hussain I, Jalil AA, Hassan NS, Hamid MYS. Recent advances in catalytic systems for CO2 conversion to substitute natural gas (SNG): Perspective and challenges. J Energy Chem 2021;62:377–407.
6. Hu F, Ye R, Lu ZH, Zhang R, Feng G. Structure-Activity Relationship of Ni-Based Catalysts toward CO2Methanation: Recent Advances and Future Perspectives. Energy and Fuels 2022;36:156–69.

7. Tan CH, Nomanbhay S, Shamsuddin AH, Park YK, Hernández-Cocoletzi H, Show PL. Current Developments in Catalytic Methanation of Carbon Dioxide—A Review. Front Energy Res 2022;9:1–7.

LİTYUM-SÜLFÜR PİLLERİN HIZ PERFORMANSINI ARTIRAN MOF/GRAFEN NANOPLATELET KOMPOZİTLER

Ayşegül Kılıç [1,*], Şahika Sena Bayazıt [2] & Damla Eroğlu Pala [1]

[1] Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
[2] Nanoteknoloji ve Biyoteknoloji Enstitüsü Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
aysegul.karakus@boun.edu.tr

Özet

Polisülfit mekik mekanizması (PSM), hızlı kapasite azalmasına ve düşük Kulombik verimliliğe neden olan, Li-S pillerinin en büyük sorunlarından biridir. Bu sorunu aşmak, uygun bir katot tasarımı ile mümkündür. Sülfür katotlar, sülfürün yalıtkan olmasından dolayı, iletken bir destek malzeme mutlaka içermelidir. İletken desteklerin tasarımında birçok parametre vardır. Yüzey polarlığı, gözenek büyüklüğü ve yüzey alanı bu parametrelerinin başlıcalarıdır. Polar malzemeler, elektrostatik etkileşimleri nedeniyle polisülfitleri yüzeyinde fiziksel olarak tutabilme özelliğine sahiptir; bu sayede PSM etkisini azaltabilmektedir. Bu bağlamda, metal organik çerçeveler (MOF) ve MOF malzemelerin elektronik iletkenlik konusunda zayıf olmasından dolayı MOF türevleri büyük ilgi görmüştür. Bu sebeple, bu çalışmada, grafen nanoplatelet (GNP) bazlı Zr metalli UiO-66 kodlu bir MOF malzeme, Li-S pillerinde sülfür katodu olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Spesifik olarak, MOF içeriğinin Li-S pillerin elektrokimyasal performansları üzerindeki etkisini araştırmak için farklı MOF/GNP oranlarıyla MOF tabanlı grafen nanoplatelet kompozitleri hazırlanmıştır. 1 mg/cm^2 ve 2 mg/cm^2 olacak şekilde iki farklı sülfür yüklemesi denenmiştir. Düşük sülfür yüklemesinde 0.1C'de, UiO-66 iletken desteksiz malzeme en az kapasiteye sahipken, diğerleri arasında fark gözlemlenmemiştir. Fakat, özellikle yüksek kükürt yüklemeleri ve yüksek akımlarda, yeterli miktarda MOF malzemesine ihtiyaç duyulduğu, kütlece %50 MOF malzemesinin en iyi performans vermesiyle kanıtlanmıştır.

Problem Durumu

Lityum-iyon piller, gelecekte daha yüksek enerji depolama taleplerini karşılamak için yetersizdir. Bu bağlamda, enerji kapasitesi daha yüksek pillerin geliştirilmesi, gelecekte ihtiyaç duyduğumuz teknolojiler için elzemdir. Özellikle elektrikli araçların yaygınlaşması için, yüksek akımlarda dahi yüksek kapasiteye sahip olan, çevreci ve ucuz pillerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Lityum-sülfür (Li-S) piller, yüksek özgül kapasiteleri ve düşük sülfür fiyatları nedeniyle büyük ilgi görmektedir [1-4]. Ancak bu pillerin kitlesel olarak ticarileştirilmesinden önce çözülmesi gereken üç ana sorun vardır: yüksek akımlarda düşük performans, hızlı kapasite kaybı ve kontrolsüz lityum/elektrolit ara yüzü. Bu problemler, sülfür ve final deşarj ürününü Li2S'in yalıtkan doğasından, polisülfit mekik mekanizmasından ve lityum metalinin yüksek reaktivitesinden kaynaklanmaktadır [5-6]. Katotta gerçekleşen reaksiyon mekanizması ara basamaklar içermektedir; sülfür zinciri, anottan gelen Li+ iyonu ile reaksiyona girip önce uzun zincirli polisülfitlere (Li2Sx, 8£x£4), sonra kısa zincirli polisülfitlere, en sonda ise Li2S'e indirgenmektedir. Bu polisülfitler, organik elektrolitlerde yüksek çözünürlüğe sahiptir

ve yüksek çözünürlükten dolayı anod tarafına kolayca taşınabilmektedir. Bu geçiş, aktif malzemenin katot kısmından eksilmesine, dolayısıyla tersinmez kapasite kaybına yol açmaktadır [6]. Polisülfit mekik mekanizmasını polisülfitleri katot desteğinin gözeneklerine hapsederek ve polar yüzeyinde tutundurarak azaltmak mümkündür. Bu sebeple, sülfür katot tasarımı çok önemlidir. Katottaki malzeme seçimi ve optimum parametreler ile yüksek performansa sahip Li-S bataryalar elde edilmesi mümkündür [7-8]. Bu bağlamda, metal organik çerçeveler (MOF) ve MOF türevleri, yüksek yüzey alanları ve polisülfitleri yüzeyinde tutabilme özellikleri açısından son yıllarda büyük ilgi görmüştür.

Yöntem

Kolay bir hidrotermal yöntem ile UiO-66 ve UiO-66 bazlı malzemeler sentezlenmiştir. Öncelikle, eşmolar miktarda zirkonyum klorür (ZrCl4, Sigma Aldrich, saflık ≥99.5 %) ve tereftalik asit karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye grafen nanoplateletler (GNP, XG Science, saflık ≥99,5 %) eklenmiştir. GNP:ZrCl4 miktarına 1:9, 3:7 ve 5:5 olarak karar verilmiş ve örnekler sırasıyla UG-1, UG-3 ve UG-5 olarak tanımlanmıştır. Toz, HCl solüsyonu (Merck Co., %37) ile hidrotermal otoklava konulmuştur ve hidrotermal reaksiyon 120°C'de 12 saatte gerçekleşmiştir. Hazırlanan kompozitler soğutulup dimetilformamid (DMF, Sigma Aldrich Co. ≥99.5 %) ve etanol ile yıkanmıştır. Son kurutma 60°C'de vakumda gerçekleştirilmiştir. Sülfür bu kompozitlerle kütlece %70:%30 oranında karıştırılmıştır, daha sonra ise standart eriyik difüzyon yöntemiyle 12 saat 155°C'de vakumlu fırına yerleştirmiştir. Bu kompozit, daha sonra karbon siyahı ve bağlayıcı ekleyerek, N-Metilpirolidon çözücüsü ile katot haline getirilmiştir. Sıyırıcı bıçak kullanarak katodun kalınlığı ayarlanmıştır. Lityum metali, separatör, hazırlanan katot ile 1 M lityum bis-triflorometansülfonimid (LiTFSI, Sigma Aldrich) ve 0,1 M lityum nitrat içeren 1,3-Dioksolan (DOL, Sigma Aldrich): 2-Dimetoksietan(DME, Sigma Aldrich) (%1:1 hacimce) elektrolit kullanılarak madeni para hücreleri üretilmiştir. Bu hücreler ile elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri kullanılarak batarya performansları test edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, Li-S pillerdeki katotlar için GNP-UiO-66 içeren sülfür katotları hazırlanmıştır. Kütlece yüzde 10:90, 30:70 ve 50:50 olacak şekilde üç farklı MOF/GNP kompozitleri sentezlenmiştir. Daha sonra bu kompozitler ile sülfür kapsüllenerek hapsedilmiştir. Kapsüllenmiş kompozitteki final sülfür miktarı, elemental analiz ile kütlece yüzde 57.3, 61.15 ve 68.79 olarak belirlenmiştir. Öte yandan, GNP'nin yüzey alanı, 338.4 m^2/g olarak belirlenmişken, MOF malzemenin katılmasıyla yüzey alanı 795.4 m^2/g'a yükselmiştir. Buna ek olarak, MOF'un kompozite eklenmesiyle gözenek hacmi 0.58 cm^3/g'dan 0.31 cm^3/g'a düşmüştür. Diğer bir deyişle, GNP'lerin gözenekleri UiO-66 partikülleri ile dolduğundan, GNP'nin yüzey alanları önemli ölçüde artmış, ancak eş zamanlı olarak gözenek hacmi azalmıştır. MOF ilavesinin PS adsorpsiyonunu iyileştirip iyileştirmediğini görmek için polisülfit adsorpsiyon testleri yapılmıştır. DOL:DME solventi ile hazırlanan polisülfit çözeltesi sarı renklidir. Bu çözeltilere, sırasıyla GNP ve diğer kompozitler eklenmiş ve iki saate yakın karıştırılıp dinlendirilmiştir. Sadece UG-5 için sarı renkli çözelti, renksiz solüsyona dönüşmüştür. Bununla birlikte, PS'leri etkili bir şekilde yakalamak için bileşikte yeterli miktarda MOF bulunmalıdır.

MOF/GNP oranlarının Li-S bataryaların elektrokimyasal performansları üzerindeki etkisini belirlemek için elektrokimyasal karakterizasyon testleri yapılmıştır. İlk olarak, 1 mg/cm^2

düşük sülfür yüklenmiş hücrelerde 0.1C'de 100 döngü için, 0.5C'de 300 döngü için ve son olarak hız performans testleri için ölçümler yapılmıştır. 0.1C akım hızında, UiO-66 düşük performans gösterirken, diğer malzemeler için önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Elektronik iletkenliklerinin düşük olması, UiO-66 katotlarının düşük kapasitesiye sahip olmasına yol açmıştır. Öte yandan, UG-1'in daha yüksek akım hızlarında kapasitesini koruyamadığı gözlemlenmiştir.

Sülfür yüklemesi 2 mg/cm^2 olan hücreler için MOF/GNP ağırlık oranının hücre performansları üzerindeki etkisi daha belirgin hale gelmiştir. Düşük MOF içeren UG-1 katodu, daha düşük kapasiteye sahipken aynı zamanda yüksek kapasite kaybına uğramıştır. MOF miktarını artırmak (UG-3 ve UG-5) daha iyi performans veren katotların üretilmesini sağlamıştır. Bu durum, yine UiO-66'nın polisülfit adsorpsiyon yeteneği ile açıklanabilir. Sülfür yüklemesi arttıkça, sülfürün katotta tutulması zorlaşacağından MOF miktarının artırılmasının önemi daha fazla ortaya çıkmıştır. 0.1 C'de dahi UG-1 katodu daha düşük kapasiteye sahip olup, 0.5C'de kabul edilemeyecek seviyelere düşmüştür. GNP katotlarının kapasitelerinin aniden düşmesi bu sebeple olabilir. Ancak, UG-3 ile UG-5 arasında çok ciddi fark bulunmamaktadır: bu sebeple kütlece %50 MOF içeriğinin performansı iyileştirmede yeterli olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: MOF kompozit, Li-S batarya, Hız performansı

Kaynakça

1. Liu, Y., Elias, Y., Meng, J., vd. (2021). Electrolyte solutions design for lithium-sulfur batteries. *Joule*, *5*(9), 2323–2364. https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.06.009

2. Chen, Y., Wang, T., Tian, H., vd. G. (2021). Advances in Lithium–Sulfur Batteries: From Academic Research to Commercial Viability. *Advanced Materials*, *33*(29), 2003666. https://doi.org/10.1002/adma.202003666

3. Zhou, G., Chen, H., & Cui, Y. (2022). Formulating energy density for designing practical lithium–sulfur batteries. *Nature Energy*, *7*(4), 312–319. https://doi.org/10.1038/s41560-022-01001-0

4. Zhao, M., Li, B., Zhang, X., Huang, J., vd. (2020). A Perspective toward Practical Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Central Science*, *6*(7), 1095–1104. https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00449

5. Huang, L., Li, J., Liu, B., vd. (2020). Electrode Design for Lithium–Sulfur Batteries: Problems and Solutions. *Advanced Functional Materials*, *30*(22), 1910375. https://doi.org/10.1002/adfm.201910375

6. Di Donato, G., Ates, T., Adenusi, vd. (2022). Electrolyte Measures to Prevent Polysulfide Shuttle in Lithium-Sulfur Batteries. *Batteries & Supercaps*, *5*(7). https://doi.org/10.1002/batt.202200097

7. Feng, S., Fu, Z., Chen, X., vd. (2022). A review on theoretical models for lithium–sulfur battery cathodes. *InfoMat*, *4*(3). https://doi.org/10.1002/inf2.12304

8. Ng, S., Lau, M. Y. L., & Mohamed, A. R. (2021). Lithium–Sulfur Battery Cathode Design: Tailoring Metal-Based Nanostructures for Robust Polysulfide Adsorption and Catalytic Conversion. *Advanced Materials*, *33*(50), 2008654. https://doi.org/10.1002/adma.202008654

GLİSERİNDEN ELEKTROKİMYASAL YENİDEN YAPILANDIRMA YÖNTEMİYLE HİDROJEN ÜRETİMİNDE SİSTEM İYİLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

Merve Gördesel Yıldız*, Duygu Uysal, Özkan Murat Doğan & Bekir Zühtü Uysal

Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
mervegordesel@gazi.edu.tr

Özet

Biyodizel yan ürünü olan gliserinden hidrojen üretimi biyo-rafineri prosesine entegrasyon nedeniyle umut verici bir konudur. Ayrıca atık yönetimi ve enerji tüketimi açısından gliserin elektrokimyasal yeniden yapılanması su elektrolizine iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemiyle hidrojen üretimi kapsamında gerçekleştirilen deneylerde anot bölmesinde 0,4 M gliserin ve 0,04 M H2SO4, katot bölmesinde 0,04 M H2SO4 kullanılmıştır. Deneyler Zn/Zn elektrot varlığında, Nafion XL membran kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma şartlarının iyileştirilmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda ve farklı potansiyel uygulamaları altında gerçekleşen deneylerden oda sıcaklığı ve 2 V sabit potansiyel uygulaması mevcut sistemde gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması için en uygun şart olarak belirlenmiştir. Yapılan Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) analizleri bu sonucu desteklemiştir. Uzun süreli performans deneylerine göre deney süresince ortamdaki gliserin harcanmasına bağlı olarak performans düşüşü görülmüştür. Yapılan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) analizi bu sonucu doğrulamıştır. Bu durumu iyileştirmek amaçlı sistem sürekli çözelti beslemeli hale getirilerek akım yoğunluğu değerlerinde % 35 artış sağlanmıştır. Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçlarına göre yapılan iyileştirmelerle hidrojen üretimi arttığı kaydedilmiştir.

Problem Durumu

Günümüzde yeni ve temiz enerjiye duyulan ihtiyacın artmasıyla hidrojen üretimine olan ilgi de giderek artmaktadır. Hidrojeni fosil yakıtlar yerine yüksek enerji yoğunluğuna sahip, yenilenebilir kaynaklardan üretmek oldukça önemlidir. Bir biyoalkol olan gliserin, biyodizel üretiminde yan ürün olarak oluşmakta ve hem anot hem de katotta daha hızlı oksidasyon ve indirgenme kinetiğine sahip olduğu bilinmektedir [1]. Çevresel ve ekonomik etkiler de göz önüne alındığında gliserinin hidrojene dönüştürülmesi oldukça anlamlıdır. Gliserinin organik yapısında bulunan yüksek -OH grubu içeriğinden ve -OH grubunun hidrojen oluşumunda sağladığı işlevsellikten yararlanılmaktadır. -OH grubunun sahip olduğu yüksek enerjinin, elektrokimyasal yeniden yapılandırma için dışarıdan sağlanacak enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılaması sayesinde hidrojen üretimi için gerekli olan enerji miktarı ve hidrojen üretim maliyeti düşecektir [2]. Suyun elektrolizine alternatif olarak sunulan gliserinden elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemiyle hidrojen üretimi bu kapsamda ele alındığında hem voltaj gereksinimleri hem de atık konumundaki gliserinin değerlendirilmesi nedeniyle avantajlı konumdadır. Literatürde gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemiyle hidrojen üretiminde

elektrokatalizör [3] elektrolitik ortam [4] gibi farklı çalışma şartlarının incelenmesi ve bu şartların hidrojen üretimine etkisini belirleyen çalışmalar mevcuttur. Çalışma şartlarının optimizasyonu ve sistemin iyileştirilmesiyle hidrojen üretiminin artırılmasına yönelik çalışmalar gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemiyle hidrojen üretiminin geleceği açısından oldukça önemlidir.

Yöntem

Çalışmada, gliserinden elektrokimyasal yeniden yapılandırma yöntemiyle hidrojen üretiminde çalışma şartlarının iyileştirilmesi ve hidrojen üretiminin artırılmasına yönelik deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda iki bölmeli elektroliz hücresi sisteminde Nafion XL membran varlığında anotta 0,4 M gliserin ve 0,04 M H2SO4, katotta 0,04 M H2SO4 çözeltileriyle çalışılmıştır. Zn/Zn elektrot çifti ile 240 rpm karıştırma hızı koşulunda, farklı çalışma sıcaklıklarında (90°C, 70°C, 50°C ve 20°C), 1 V ve 2 V sabit potansiyel uygulaması ile 6 saat süren performans deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında, akım yoğunluğu değerlerindeki değişim ve sistem performansı incelenmiş, GC analizleriyle gaz ürünler belirlenmiştir. Performans deneyi sonrası anot ve katot bölmelerinden alınan sıvı numunelerin AAS analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu elektrot kaybının minimum olduğu uygun çalışma koşulu belirlenmiştir.

Uzun süreli performans deneylerinden elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel sonuçlarına göre deney süresince performans düşüşleri görülmektedir. Bu durum, ortamdaki gliserinin harcanmasıyla ile ilişkilendirilmiştir. Ancak net bir sonuca varmak amacıyla deney öncesi/sonrası anot/katot bölmelerinden alınan sıvı numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları doğrultusunda sürekli sisteme geçilerek sistemde gliserin sirkülasyonunun sağlanması ile hücre içindeki difüzyon direnci azaltılmıştır. Bu kapsamda anot ve katot bölmelerine çözelti besleme hızı 100 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Kesikli sistem yerine sürekli sistem kullanılmasıyla sistem daha verimli hale getirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sıcaklığın, gliserinin elektrokimyasal yeniden yapılandırması üzerindeki olumlu etkisi bilinmektedir. Sıcaklığın artmasıyla reaksiyon kinetiğine bağlı olarak akım yoğunluğu değerleri artmaktadır. Ancak yapılan anlık ölçümlerin yanı sıra uzun süreli performans testleri çalışma sıcaklığı açısından daha belirleyicidir. Gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında 1 V ve 2 V sabit potansiyel altında 90°C, 70°C, 50°C ve oda sıcaklığında (18°C) gerçekleşen 6 saatlik performans testleri incelediğinde, oda sıcaklığında gerçekleşen deneyde sabit akım yoğunluğu değeri kaydedilmiştir. Diğer tüm sıcaklıklarda gerçekleşen deneylerde akım yoğunluğu değerlerinde deney süresince düşüş olmuştur. En belirgin düşüş 1 V sabit potansiyelde 90°C'de gerçekleşen deneyde kaydedilmiştir. Ortamdaki gliserinin harcanması, yüksek sıcaklıkta membran bünyesinde yer alan suyun buharlaşması ve elektrot yüzeyinin bozunması performans düşüşüne neden olmaktadır. GC analizlerinde katot pik alanlarına göre en yüksek hidrojen oluşumu 2 V sabit potansiyel altında 90°C'da gerçekleşen deney sırasında oluşan katot gaz ürünlerin analizinde elde edilmiştir. Ancak 90°C ve üstü sıcaklıklarda Nafion membranın iletkenliğini ve mekanik kararlılığının kaybolduğu bilinmektedir [5]. Bunun yanı sıra yüksek sıcaklıkta çalışmak sisteme ek maliyet ve ısı yalıtımı gibi ek işlemlere neden olmaktadır. Ayrıca AAS analiz sonuçlarına

göre, sıcaklığın oda sıcaklığından 90ºC'ye arttırılmasıyla çözeltideki Zn miktarı anot bölmesinde % 63, katot bölmesinde % 67 artmıştır. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde gliserin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması için yapılan çalışma dahilinde en uygun çalışma koşulu oda sıcaklığı ve 2 V sabit potansiyel uygulaması olarak belirlenmiştir [6]. Performans deneyi öncesi ve sonrası alınan sıvı numunelerinde FTIR analizi sonuçlarına göre, deney öncesi numunede 1000-1150 cm^{-1} civarında görülen ve birincil ve ikincil alkol grubunu ifade eden pik deney sonrası numune analizinde kaybolmuştur. Bu durum elektroliz sırasında gliserinin ortamda tükendiği anlamına gelmektedir. Sürekli beslemeli deney sisteminde oda sıcaklığında ve 2V sabit potansiyel uygulaması altında çalışılmış ve sistemde gliserin sirkülasyonunun sağlanmasıyla akım yoğunluğu değerlerinde % 35 artış kaydedilmiştir. GC analizine göre katotta hidrojen, anotta CO oluşumu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen, Gliserin, Elektrokimyasal yeniden yapılandırma

Kaynakça

1. Etesami, M., and Mohamed, N. (2011). Catalytic application of gold nanoparticles electrodeposited by fast scan cyclic voltammetry to glycerol electrooxidation in alkaline electrolyte. *International Journal of Electrochemical Science*, *6*, 4676-4689.
2. Caravaca, A., Sapountzi, F., de Lucas-Consuegra, A., Molina-Mora, C., Dorado, F., and Valverde, J. (2012). Electrochemical reforming of ethanol–water solutions for pure H2 production in a PEM electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy, 37*(12), 9504-9513.
3. Gomes, J. F., and Tremiliosi-Filho, G. (2011). Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acidic and alkaline media. *Electrocatalysis, 2*(2), 96-105.
4. Marchionni, A., Bevilacqua, M., Bianchini, C., Chen, Y. X., Filippi, J., and Fornasiero, P. (2013). Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol on Pd-(Ni-Zn)/C anodes in direct alcohol fuel cells. *Chemistry Sustainability Energy Materials, 6*(3), 518-528.
5. Avramov, S., Lefterova, E., Penchev, H., Sinigersky, V., and Slavcheva, E. (2016). Comparative study on the proton conductivity of perfluorosulfonic and polybenzimidazole based polymer electrolyte membranes. *Bulgarian Chemical Communications, 48*, 43-50.
6. Gördesel Yıldız M. (2022). Gliserinden Elektrokimyasal Yeniden Yapılandırma Yöntemi ile Hidrojen Üretimi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 122,123.

Ti_{O_2} KAPLAMA HIZININ ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNDE VERİM ÜZERİNE ETKİSİ

Semih Yurtdaş

Enerji Sistemleri Mühendisliği Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
syurtdas@kmu.edu.tr

Özet

Organik güneş hücreleri, düşük maliyetleri, hafif olmaları, geniş alanlara uygulanabilmeleri, çözelti bazlı proseslere elverişli olmaları ve mekanik esnekliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir. Bu çalışmada ITO / TiO_2 / P3HT:PCBM / MoO_3 / Ag yapısındaki organik güneş hücreleri üretilmiştir. Aktif tabaka olarak P3HT [Poli (3-hekzil tiyofen)] : PCBM [(6,6) Fenil-C61-Bütirik asit metil ester] karışımı kullanılmıştır. TiO_2, organik güneş hücrelerinde elektron taşıyıcı tabaka olarak sıklıkla kullanılan materyallerden birisidir. Dolayısıyla kaplama koşullarının incelenmesi verim açısından önem arz etmektedir. Sentezlenen TiO_2 çözeltisi ITO (In katkılı SnO_2) yüzeyine dönel kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Çalışma kapsamında 2000, 3000, 4000 ve 5000 rpm kaplama hızlarının verim üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen akım yoğunluğu değerleri 2000, 3000, 4000 ve 5000 rpm için sırasıyla 6,87 mA/cm^2, 6,92 mA/cm^2, 7,02 mA/cm2 ve 6,83 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Verim değerleri ise yine 2000, 3000, 4000 ve 5000 rpm için sırasıyla %2,69, %2,71, %2,83 ve %2,61'dir. Sonuç olarak optimum kaplama hızı 4000 rpm olarak belirlenmiştir.

Problem Durumu

Sera gazına neden olmayan, yenilenebilir, güvenli ve verimli bir yeşil enerji kaynağı olan güneş enerjisinin günümüz ve gelecek için oldukça önemli olduğu düşünülmektedir [1]. Güneşten elektrik enerjisi elde etme konusunda pek çok tipte (amorf silisyum, tek kristal silisyum, polikristal silisyum, iki eklemli, üç eklemli, boya duyarlı, CIGS, CdTe, GaAs, perovskit, kuantum nokta, tandem, vs.) güneş hücresi çeşidi mevcuttur. Bunlar arasında organik güneş hücreleri, düşük maliyetleri, hafif olmaları, geniş alanlara uygulanabilmeleri, çözelti bazlı proseslere elverişli olmaları ve mekanik esnekliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir [2]. Fakat ticarileşme noktasında en büyük problemlerden biri düşük verim değerleridir [3]. Bu noktada üretilen aygıtların her bir tabakası için parametrik çalışma yaparak verimi arttırmak önem arz eder.

Bu çalışmada ITO / TiO_2 / P3HT:PCBM / MoO_3 / Ag yapısındaki organik güneş hücreleri üretilmiş olup TiO_2 tabakası kaplama hızının verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamında dönel kaplama yöntemi kullanılmış olup 2000, 3000, 4000 ve 5000 rpm kaplama hızları denenmiştir.

Yöntem

TiO2 çözeltisi sol-jel yöntemi ile Xu ve arkadaşlarının önerdiği reçetenin modifiye edilmesi ile hazırlanmıştır [4]. Yöntemi kısaca özetlemek gerekirse, 20 mL etanole karıştırma altında damla damla

2 mL Titanyum (IV) bütoksid [$Ti(OC_4H_9)_4$] eklenir ve 30 dk karıştırılır. Ardından 2 mL asetik asit (CH_3COOH) eklenir ve 30 dk daha karıştırılır. 30 dk sonunda 2 mL asetilaseton ($CH_3COCH_2COCH_3$) eklenir ve 30 dk daha karıştırılır. Son olarak 2 mL saf su eklenir ve 30 dk daha karıştırıldıktan sonra reaksiyon sonlandırılır. Arzu edilen hızlarda ITO yüzeyine kaplanan TiO_2 ince filmleri 500 °C sıcaklıkta 30 dk boyunca tavlanarak kristal forma geçmesi sağlanır.

P3HT:PCBM çözeltisi 1:1 oranında klorobenzen içerisinde 60 °C sıcaklıkta gece boyu karıştırılarak hazırlanır. TiO_2 yüzeyi üzerine dönel kaplama yöntemi ile 1250 rpm'de 30 sn boyunca kaplanarak 120 °C sıcaklıkta 25 dk boyunca tavlanır. Daha sonrasında fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD) ile 8 nm kalınlığında MoO_3 ve ardından 80 nm kalınlığında Ag kaplanarak aygıtlar hazır hale getirilir.

Aygıtların verimleri 100 mw/cm^2 güneş ışıması altında Keithley 2400 kaynak ölçer kullanılarak belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan ölçümler neticesinde elde edilen elektriksel parametreler Çizelge 1'de ve aygıtların J-V grafikleri Şekil 1'de verilmiştir. Aygıtların verim değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır. Burada Pgiren güneş hücresi üzerine düşen toplam ışınımı vermekte olup 100 mw/cm^2 değerindedir.

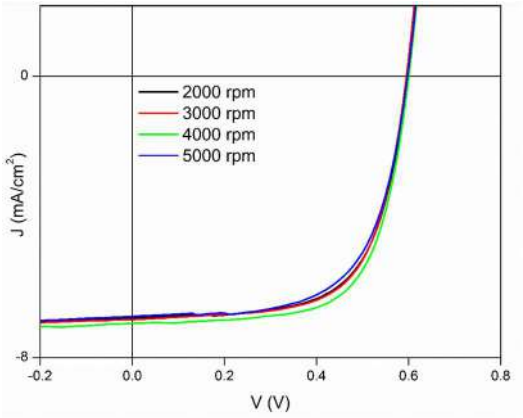
$\eta = (Voc \times Jsc \times FF) / Pgiren$

Çizelge 1. Üretilen aygıtların elektriksel parametreleri

Kaplama Hızı (rpm)	Jsc (mA/cm2)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
2000	6,87	600	65,2	2,69
3000	6,92	600	65,3	2,71
4000	7,02	600	67,1	2,83
5000	6,83	600	63,7	2,61

Ölçümler sonuncunda elde edilen akım yoğunluğu değerleri 2000, 3000, 4000 ve 5000 rpm için sırasıyla 6,87 mA/cm^2, 6,92 mA/cm^2, 7,02 mA/cm^2 ve 6,83 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Açık devre gerilim (Voc) değerleri tüm aygıtlar için 600 mV'dur. Dolum faktörünün (FF) %60 üzerinde bulunması ise üretilen aygıtlarda iğne deliklerinin olmadığı ve kaliteli aygıtlar üretildiğinin göstergesidir. Üretilen tüm aygıtlarda elde edilen Voc değerleri %63,7 ile %67,1 arasındadır. Verim değerleri ise yine 2000, 3000, 4000 ve 5000 rpm için sırasıyla %2,69, %2,71, %2,83 ve %2,61'dir. Evrik yapıdaki yığın heteroeklem organik güneş hücrelerinde TiO_2'in görevi; aktif tabakada oluşan elekton-boşluk yük taşıyıcı çiftlerinden elektron yük taşıyıcılarınıkatota (ITO'ya) geçişini sağlamak ve boşluk yük taşıyıcılarının geçişini engellemektir. Eğer bir yarı iletken olan TiO_2 tabakası çok kalın olursa elektronlar rekombinasyona uğrar ve verimli bir elektron geçişi olamaz. Eğer çok ince olursa boşlukların geçişini etkili bir şekilde engelleyemez. Dolayısıyla optimum kalınlıkta çalışmak yüksek verimli güneş hücreleri

elde etmek için önem teşkil etmektedir. Sonuç olarak optimum kalınlığın 4000 rpm kaplama hızı ile oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 1. Üretilen aygıtların J-V grafikleri

Anahtar Kelimeler: TiO_2, Kaplama Hızı, Organik Güneş Hücreleri

Kaynakça

[1] Bei, Q., Zhang, B., Wang, K., Zhang, S., Xing, G. ve Carbanetos, C., Benzothiadiazole-based materials for organic solar cells, Chinese Chemical Letters, 108438, In press, 2023. Doi: https://doi.org/10.1016/j.cclet.2023.108438

[2] He, Y., Li, Z., Li, J., Zhang, X., Liu, C., Li, H., Shen, L., Guo, W. ve Ruan, S., The role of Au nanorods highly efficient inverted low band gap polymer solar cells, Applied Physics Letters, 105 (223305), 1-5, 2014. Doi: http://dx.doi.org/10.1063/1.4903514

[3] Notarianni, M., Vernon, K., Chou, A., Aljada, M., Liu, J. ve Motta, N., Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells, Solar Energy, 106, 23-37, 2014. Doi: https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.09.026

[4] Xu, M. F., Zhu, X. Z., Shi, X. B., Liang, J., Jin, Y., Wang, Z. K. ve Liao, L. S., Plasmon Resonance Enhanced Optical Absorption in Inverted Polymer/ Fullerene Solar Cells with Metal Nanoparticle-Doped Solution-Processable TiO2 Layer, ACS Applied Materials & Interfaces, 5, 2935-2942, 2013. Doi: https://doi.org/10.1021/am4001979

FORMİK ASİT ÇÖZELTİSİNDEN ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Özgü Yörük*, Duygu Uysal, Özkan Murat Doğan & Bekir Zühtü Uysal

Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
ozguyoruk@gazi.edu.tr

Özet

%100 saflıkta hidrojen üretimi için bilinen en iyi yöntem olan suyun elektrolizinde teorik hücre voltajı ve enerji tüketimi fazla olduğundan suya alternatif olarak, formik asit (HCOOH) çözeltisi kullanılarak elektroliz işlemine farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Potansiyostatik olarak yürütülen çalışmada, elektrotlara uygulanan farklı potansiyeller sonucu elde edilen akım yoğunluğu değerleri değişen ortam koşullarına göre kaydedilmiştir. Hammadde olarak formik asitin kullanıldığı çalışmada, formik asit konsantrasyonunun, farklı elektrolitlerin, farklı elektrot malzemelerinin ve sıcaklığın akım yoğunluğuna etkisi incelenmiştir. Elektroliz işleminde akım yoğunluğu değerleri H_2 oluşumuyla doğrudan ilişkili olduğundan bu sonuçlardan değişen parametreler sonucu formik asitin elektroliziyle H_2 oluşumuyla ilgili fikir elde edilmiştir. Deneyler, iki elektrotlu basit elektroliz hücresinde, atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. 2 M formik asit konsantrasyonunda ve H_2SO_4 elektrolit ortamı çalışılan aralıkta optimum çözelti olarak belirlenmiştir. Kullanılan elektrot çiftleri arasından en yüksek akım yoğunluğu değerine Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. Sıcaklığın akım yoğunluğu üzerindeki etkisini belirleyebilmek için, oda sıcaklığından 80°C'ye kadar düzenli aralıklarla ölçümler yapılmış ve en uygun sıcaklık 50oC olarak belirlenmiştir. Belirlenen konsantrasyon ve elektrolit ortamında 50°C ‘de Zn/Zn elektrot varlığında 1 V sabit voltaj altında 22 mA/cm^2 akım yoğunluğu elde edilmiştir. Belirlenen en iyi koşullarda H_2 oluşumu tespit edebilmek adına gaz analizleri gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu katotta %100 saf H_2 oluşumu gözlenmiştir.

Problem Durumu

Hidrojen üretimi için çok çeşitli yöntemler olmasına rağmen, halen en yaygın kullanılan üretim yöntemleri doğalgazın yeniden yapılandırılması (reforming), gazlaştırma ve suyun elektrolizidir. Fakat bu yöntemlerle üretilen hidrojenin birim maliyetinin yüksek olması nedeni ile hidrojenin halen üretim maliyeti ekonomik değildir. Yapılan araştırmalar, hidrojenin maliyet açısından diğer yakıtlarla kıyaslandığında yaklaşık üç kat daha pahalı olduğunu ve yaygın olarak kullanılabilmesinin hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir. Hidrojenin %100 saf olarak üretilebildiği, konvansiyonel olarak en yaygın kullanılan yöntem olan suyun elektrolizi yöntemi, hidrojen üretim yöntemlerinden gazlaştırma ve doğalgaz reforming ile karşılaştırıldığında daha temiz, daha yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilmesi ve işletme koşullarının daha ılımlı olması gibi pek çok avantaja sahiptir. Ancak elektroliz işleminde yüksek enerji tüketimi, yöntemin en büyük dezavantajıdır. Bu nedenle elektroliz yönteminde farklı kaynaklar kullanılarak yüksek enerji tüketiminden kaynaklanan maliyetin düşürülmesi ve böylelikle yüksek saflıkta hidrojenin daha

ekonomik üretimi için yenilikçi ve özgün teknolojilerin geliştirilmesi ve araştırılması önem arz etmektedir.

Yöntem

Hidrojen üretimi için birçok farklı metot bulunmaktadır. Hidrojen üretimi yöntemlerinden biri olan suyun elektrolizinde, teorik hücre voltajı ve enerji tüketimi fazla olduğundan suyun elektrolizine alternatif hammaddeler aranmıştır. Metanol ve etanol gibi alkoller, elektrolit voltajları sudan çok daha düşük olduğundan, yani hidrojen üretimi sırasında çok daha düşük enerji tükettiklerinden, elektroliz yöntemiyle hidrojen üretiminde suya alternatif olarak gösterilebilmektedirler. Metanol ve etanol gibi alkoller de elektroliz işleminde hammadde olarak kullanılmakta, hücre voltajları suyun elektrolizine göre çok daha düşük olduğundan, yani hidrojen üretimi sırasında çok daha düşük enerji tükettiklerinden, elektroliz yöntemiyle hidrojen üretiminde suya alternatif olarak gösterilebilmektedirler. Formik asit çözeltisi de insan sağlığına toksisiteleri nedeniyle endüstriyel tehlikeli atıklar olarak kabul edilmekte ve kimya endüstrilerinde büyük miktarlarda atık çözeltileri oluşturmaktadır. Bu yüzden hidrojen üretiminde formik asit ve çözeltisini kullanılmasının hem endüstriyel atık yönetimi bertarafı hem de değerlendirilerek temiz enerjiye dönüşümü sağlanmış olacaktır.

Formik asit çözeltilerinin elektrolizi için elektrokimyasal reaksiyonlar esas olarak aşağıdaki gibi gerçekleşir.

Anot: $HCOOH + 2OH > CO_2 + H_2O + 2e^-$

Katot: $2H2O + 2e > H_2 + 2OH^-$

Net reaksiyon : $HCOOH > H2 + CO_2$

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan çalışma kapsamında formik asitin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması yönteminde farklı parametrelerin hidrojen üretimi üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı formik asit çözelti konsantrasyonlarının elektrolizi öncelikli olarak incelenmiş, farklı konsantrasyonlardaki formik asit çözeltilerinin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmaları sonucu elde edilen akım yoğunlukları aynı şartlarda suyun elektrolizi ile karşılaştırılmıştır. 2 M formik asit çözeltisi içeren deney verileriyle karşılaştırıldığında aynı potansiyel değerinde 2 M formik asit çözeltisinde suya göre daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiş ve daha fazla hidrojen üretimi gözlenmiştir. Farklı elektrolitlerin formik asitin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasında yapılan deneyler sonucu, 2M formik asit çözeltisi için H_2SO_4 ve HCl çözeltileri ayrı ayrı ilave edilmesiyle oluşan çözeltilerin elektrokimyasal yeniden yapılandırılması incelenmiş ve örnek çalışmada bazik ortamda yapılan deneylere göre asidik ortamda yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. 1V için de H_2SO_4 elektrolitin en yüksek akım yoğunluğu asidik ortam için en uygun olmuştur. 2 M HCOOH ve 1 M H_2SO_4' ten oluşan elektrolit ortamında 20^oC sabit sıcaklıkta farklı elektrot çiftlerinin formik asitin elektrokimyasal yeniden yapılandırılmasına etkisinin incelendiği deneylerde en yüksek akım yoğunluğu değerine Zn/Zn elektrot

çifti kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. 2 M HCOOH ve 1 M H_2SO_4 çözeltisinin Zn/Zn elektrot çifti kullanıldığı durumda elektrokimyasal yeniden yapılandırılması farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. 20-80ºC arasında çalışılmış ve bu farklı sıcaklıklarda akım yoğunluğunun zamanla değişimi incelenmiş, 45 dakika süren deneylerde en yüksek akım yoğunluğu değeri 50ºC'de elde edilmiştir. Sistem güvenliği ve maliyet açısından daha yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda deneylerde çalışma sıcaklığı 50ºC olarak belirlenmiştir. 2V sabit potansiyelde yaklaşık 2 saat süren gaz analizinde (Gaz Kromatografi-GC) katot ve anot bölmelerinden gaz numune toplama poşetine toplanan gaz numuneleri GC'de analiz edilmiştir. Katottan alınan numune analiz edildiğinde H_2 piki gözlemlenmiştir. Böylece formik asit elektrolizi sırasında oluşan H_2 nitel olarak analiz edilerek H_2 üretimi doğrulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: hidrojen, formik asit, elektroliz

Kaynakça

Kiliç, E. Ö., Koparal, A. S., & Öğütveren, Ü. B. (2009). Hydrogen production by electrochemical decomposition of formic acid via solid polymer electrolyte. *Fuel processing technology*, *90*(1), 158-163.

Majewski, A., Morris, D. J., Kendall, K., & Wills, M. (2010). A Continuous-Flow Method for the Generation of Hydrogen from Formic Acid. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, *3*(4), 431-434.

Yörük, Ö., Zıraman Uysal, D. Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (2019). Çan linyitinden elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminde çeşitli parametrelerin etkisinin incelenmesi. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, *7*(4), 957-968.

Guo, W. L., Li, L., Li, L. L., Tian, S., Liu, S. L., Wu, Y. P. (2011). Hydrogen production via electrolysis of aqueous formic acid solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, *36*(16), 9415-9419.

Take, T., Tsurutani, K., & Umeda, M. (2007). Hydrogen production by methanol–water solution electrolysis. *Journal of Power Sources*, *164*(1), 9-16.

Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis today*, *139*(4), 244-260.

GÖRÜNÜR IŞIK ALTINDA Pt, Au VE Cu İLE DESTEKLENEN İNDİRGENMİŞ TiO_2 ÜZERİNDE FOTOKATALİTİK GLİSEROL REFORMASYONU

Pınar Özdemir* & Ramazan Yıldırım

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
pinar.ozdemir@boun.edu.tr

Özet

Biyodizel üretiminin ticari fizibilitesi büyük ölçüde yan ürün olan gliserolün fotokatalitik reformasyon gibi çevre dostu bir süreçle etkin bir şekilde kullanılmasına bağlıdır. Fotokatalitik reformasyon güneş ışığı altında gerçekleşmesi halinde sürecin görünür ışık altında aktif olması gerekmektedir. Bu çalışmada, görünür ışık altında TiO_2'ye göre daha etkili olan indirgenmiş koyu renkli TiO_2 ($NaBH_4$ ile) üretilerek Au, Cu, Au-Cu ve Pt eş katalizörleri sırasıyla tortulu çökertme ve tam ıslak emdirme yöntemleri yardımıyla yüklenmiştir. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-vis) altında beyaz TiO_2'nin hidrojen üretim performansı hala daha yüksek olduğu gözlemlenmiş olsa da, görünür ışık altında Pt, Au-Cu ve Cu eş katalizörleriyle yüklü indirgenmiş TiO_2'nin hidrojen üretim performansı (sırasıyla 91, 36 ve 27 μmol/sa.gkat) aynı eş katalizörlerle yüklü beyaz TiO_2 performansından (sırasıyla 18, 14 ve 9 μmol/sa.gkat) çok daha yüksektir. Elde edilen sonuç indirgenmiş siyah TiO_2'nin (S-TiO_2) gliserolün fotokatalitik reformasyonu ve bu yolla hidrojen üretimi için görünür ışık altında kullanılabilir açısından potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Problem Durumu

Gliserol, biyodizel üretmek için transesterifikasyon sürecinin önemli yan ürünlerinden biridir (yaklaşık olarak toplam üretimin %10'u kadar) ve biyodizel üretimi özelikle ulaşım yakıtları için istenen seviyeye ulaşırsa yüksek miktarlardaki gliserol atık olarak önemli bir çevre sorunu haline gelecektir [1]. Bu nedenle gliserolün çevre dostu bir şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir. Görünür ışık koşulları altında gerçekleştirilmesi halinde gliserolün fotokatalitik reformasyonu hem gliserolün değerlendirilmesi hem de temiz enerji olarak H_2 üretimi açısından ideal bir seçenek olarak görünmektedir.

Literatürde, TiO_2 fotokatalitik gliserol reformasyonu için en çok çalışılan yarı iletkenlerden biridir; ancak, ultraviyole ışık için daha uygun olan 3.2 eV'lik büyük bant aralığına sahip olması [2], güneş ışınımının sadece yaklaşık %4'ü nün UV bandında olduğu düşünüldüğünde [3] ciddi bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu yüzden, TiO_2 görünür ışık altında gliserolün hidrojen ve diğer katma değerli kimyasallara dönüştürülmesi için etkin bir şekilde kullanılacaksa, öncelikle bant aralığının modifikasyonu gerçekleştirilmelidir.

Şekil 1. İndirgenmiş TiO_2 çekirdek-kabuk yapısının şematik gösterimi

TiO_2 yarı iletkeninin görünür ışık aktivitesi, TiO_2 yüzeyindeki ince bir tabakanın indirgenmesi yoluyla geliştirilebilir. Bu genellikle TiO_2 yüzeyinin renginin koyulaşması (siyah [4], kahverengi, gri vb.) ve TiO_2'nin görünür ışık altında daha etkili olmasını sağlayan daha düşük bant aralığı ile ilişkilidir. Bu tür bir modifikasyon, nano TiO_2 fotokatalizöründe bir çekirdek-kabuk yapısı oluşturur. Katalitik reaksiyonlardan sorumlu olan TiO_2'nin mükemmel kristal çekirdek kısmı korunurken, 1-2 nm kalınlığındaki kabuk kısmı (görünür ışığa karşı daha aktif) indirgenir (Şekil 1).

Bu çalışmada, fotokatalitik gliserol reformasyonuyla temiz enerji olarak hidrojen üretimi için görünür ışık altında daha etkili olan indirgenmiş siyah renkli TiO_2 fotokatalizörü sentezlenerek, yüzey plazmonik etkileri yoluyla görünür ışık aktivitesini daha da artırmak için nano boyutlu Pt, Au veya Au-Cu eş katalizörleri yüklenerek performansları incelenmiştir.

Yöntem

Mono- ve bi-nanometalik ağırlıkça %0,2 Au/TiO_2, %1 Cu/TiO_2 ve %0,2 Au-%0,8 Cu/TiO_2 fotokatalizörleri Saadetnejad vd. [5] ve Zanella vd. [6] tarafından açıklandığı gibi tortulu ve sıralı tortulu çökertme methodlarıyla hazırlanmıştır. Ağırlıkça %1 Pt eş katalizörüyse tam ıslak emdirme yöntemiyle nano TiO_2 üzerine yüklenerek gece boyunca 100^oC'de kurutulmuş ve dört saat boyunca 400 ^oC'de kalsine edilmiştir.

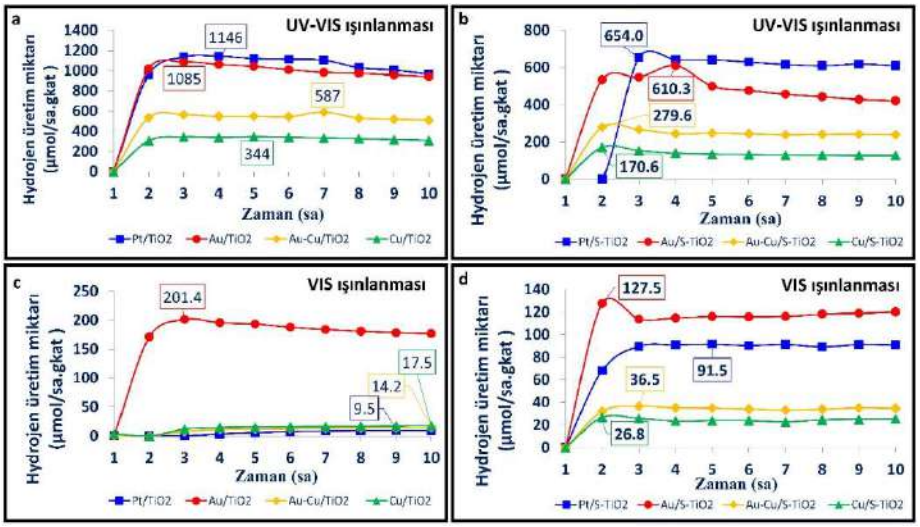
İndirgenmiş siyah TiO_2, Tan vd. [7] ve Fang vd. [8] çalışmalarında belirtildiği gibi $NaBH_4$ kimyasal indirgeme yöntemiyle üretilmiştir. $NaBH_4$ ve nano TiO_2 karışımı (ağırlıkça 3:8) öğütülüp-karıştırılarak kuartz bir reaktörde 300 ^oC'de 120 dakika boyunca argon varlığında indirgenmiştir. Reaksiyona girmemiş olan $NaBH_4$ örneklerden 1M HCl sulu çözeltisinde 12 saat boyunca karıştırılıp damıtılmış su ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan örnekler gece boyunca 100 ^oC'de kurutulmuştur. İndirgenmiş TiO_2 (S-TiO_2), beyaz nano TiO_2 tabanlı fotokatalizörler için uygulanan prosedürlerle ve aynı oranlarda Au, Cu ve Pt eş katalizörleriyle yüklenerek sırasıyla Au/S-TiO_2, Cu/S-TiO_2, Au-Cu/S-TiO_2 ve Pt/S-TiO_2 olarak adlandırılmıştır.

Hidrojen üretim performansları, 300 W Xe ark lambasına sahip güneş simülatöründe %20 ağırlıkça sulu gliserol (GLY) karışımında 2.0 gcat/L fotokatalizör varlığında üretilen hidrojenin gaz kromatografına argon taşıyıcı gazının taşınması yoluyla test edilmiştir. 300 W Xe ark lambası ile test edilen performanslar UV-vis, 1,5 AM filtre kullanılarak test edilen performanslar ise Vis ışınlama ifadeleriyle adlandırılırmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Karakterizasyon testleri, nano TiO_2'nin $NaBH_4$ ile kimyasal indirgenmesinin beyazdan siyaha renk değişimi ve yüzeyde yaklaşık 1,5 nanometre düzensiz tabakanın varlığını TEM ve XRD analizleri yardımıyla ortaya koymuştur. Bant aralığı değerlerindeki hafif azalma (3 eV'den 2.95 eV'ye) ve görünür bölgede daha yüksek ışık adsorpsiyonu, beyaz nano TiO_2'nin görünür ışık duyarlılığının da indirgeme ile iyileştirilebildiğini göstermiştir; bu sonuç aktivite testleriyle de desteklenmektedir. SEM analizi, görünür ışık altında en etkili eş katalizör olan Au'nun, tortulu çökertme yönteminden beklendiği gibi küresel partiküller halinde yüzeyde eşit olarak dağıldığını ve görünür ışık altında istenen plazmonik etkilerin görülmesinin mümkün olduğunu kanıtlamıştır.

Fotokatalitik aktivite testleri incelendiğinde, beyaz nano TiO_2 üzerindeki Pt ve Au'nun UV-vis ışınlaması altında iyi performans gösterdiği (sırasıyla 1085 ve 1146 µmol/sa.gkat maksimum hidrojen üretim oranı) görülmektedir ancak Au yüklemesinin %1,0 Pt'ye kıyasla %0,2 olduğuna dikkat edildiğinde Au'nun gerçek performansının çok daha iyi olduğunu ortaya çıkmaktadır (Şekil 2a). Görünür ışık altında ise sadece Au/TiO_2 plazmonik etkilerin varlığını göstererek önemli miktarda H_2 (201 µmol/sa.gkat maksimum üretim miktarı) üretebilmiştir (Şekil 2b). Bu da tortulu çökertme yöntemiyle yüklenen Au'nun görünür ışık altında plazmonik etkiler gösterebildiğini SEM sonuçlarını destekler nitelikte kanıtlamaktadır.



Şekil 2. Nano TiO_2 ve indirgenmiş (siyah) TiO_2 tabanlı fotokatalizörlerin hidrojen üretiminin sırasıyla (a-b) UV-vis ışınlaması altında zamanla değişimi ve (c-d) görünür ışık altında zamanla değişimi

Aktive testleri UV-vis ışınlaması altında tekrarlandığında indirgenmiş (siyah) TiO_2 tabanlı fotokatalizörlerinin performansı, beyaz TiO_2 tabanlılara göre neredeyse yarısı kadardır çünkü kullanılan ışınlamanın UV kısmı süreçte daha etkili olduğunda indirgeme katalitik aktiviteye katkıda bulunamamıştır (Şekil 2c). Görünür ışık altındaysa tüm S-TiO_2 tabanlı fotokatalizörlerin performansı beyaz TiO_2 tabanlılara göre belirgin biçimde artış göstermiştir. Pt, Au-Cu ve Cu yüklü S-TiO_2 tabanlı fotokatalizörlerin maksimum hidrojen üretim miktarları sırasıyla 18'den 91 µmol/sa.gkat'e (9.6 kat), 14'ten 36 µmol/sa.gkat'e (2.5 kat) ve 9'dan 27 µmol/sa.gkat'e (1.5 kat) yükselmiştir (Şekil 2d).

Anahtar Kelimeler: Fotokatalitik gliserol reformasyonu, hidrojen üretimi, siyah TiO_2, indirgenmiş TiO_2, Au/TiO_2, Au-Cu/TiO_2

Kaynakça

[1] Huang LW, Vo TG, Chiang CY. Converting glycerol aqueous solution to hydrogen energy and dihydroxyacetone by the BiVO4 photoelectrochemical cell. Electrochim Acta 2019;322:134725. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134725.

[2] Dodekatos G, Schünemann S, Tüysüz H. Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation. ACS Catal 2018;8:6301–33. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01317.

[3] Uekert T, Pichler CM, Schubert T, vd. Solar-driven reforming of solid waste for a sustainable future. Nat Sustain 2021;4:383–91. https://doi.org/10.1038/s41893-020-00650-x.

[4] Chen X, Liu L, Yu PY, vd. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. Science 2011;331:746–50. https://doi.org/10.1126/science.1200448.

[5] Saadetnejad D, Yıldırım R. Photocatalytic hydrogen production by water splitting over Au/Al-SrTiO3. Int J Hydrog Energy 2018;43:1116–22. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.154.

[6] Zanella R, Giorgio S, Henry CR, vd. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO2. J Phys Chem B 2002;106:7634–42. https://doi.org/10.1021/jp0144810.

[7] Tan H, Zhao Z, Niu M, vd. A facile and versatile method for preparation of colored TiO2 with enhanced solar-driven photocatalytic activity. Nanoscale 2014;6:10216–23. https://doi.org/10.1039/c4nr02677b.

[8] Fang W, Xing M, Zhang J. A new approach to prepare Ti3+ self-doped TiO2 via NaBH4 reduction and hydrochloric acid treatment. Appl Catal B: Environ 2014;160–161:240–6. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.031.

DENEYSEL OLARAK TEST EDİLMİŞ YAPAY SİNİR AĞLARI-GENETİK ALGORİTMA HİBRİT MODELİ KULLANARAK SÜPERKAPASİTÖRLERDE KAPASİTANS OPTİMİZASYONU

Duygu Kaya* & Betul Uralcan

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
duygu.kaya1@boun.edu.tr

Özet

Enerji depolama sistemleri artan enerji ihtiyacını karşılamak, fosil kaynaklara olan bağımlılığı azaltmak ve yenilenebilir enerji sistemleri/elektrikli araçlar için uzun süreli enerji tedarik imkânı sunmak gibi çeşitli özellikleri nedeniyle ilgi çekici sistemlerdir. Süperkapasitörler, çok uzun çevrim ömrü, hızlı şarj/deşarj döngüsü ve güç yoğunluğu gibi benzersiz özelliklerinden dolayı enerji depolamaya elverişli sistemlerdir, ancak düşük enerji yoğunluğu yaygın olarak kullanımlarını kısıtlamıştır [1,2]. Güç yoğunluğunu sabit tutarken enerji yoğunluğunu arttırmak süperkapasitörler için temel hedeftir. Süperkapasitörlerin enerji depolama performansının iyileştirilmesi, kapasitansı etkileyen anahtar tasarım parametrelerinin rasyonel olarak optimize edilmesiyle bağlantılıdır. Bu çalışma, gelişmiş enerji depolama performansına sahip karbon bazlı süper kapasitörleri verimli ve rasyonel bir şekilde tasarlamak için Büyük M yöntemiyle entegre edilmiş hibrit yapay sinir ağı (YSA) ve genetik algoritmaya (GA) dayalı sistematik bir yaklaşım sunmaktadır. Önerilen hibrit YSA-GA modelinin genele uygulanabilirliği, laboratuvarda ürettiğimiz süperkapasitör sistemlerinde çeşitli yapısal/elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri kullanılarak tasarım parametrelerinin elde edilmesiyle test edilmiştir. Bu çalışma, malzeme özelliklerini ve çalışma koşullarını iyileştirilmiş kapasitans için ayarlamak üzere hibrit YSA-GA modelini bir optimizasyon aracı olarak kullanarak süperkapasitörlerin rasyonel tasarımını sağlamaktadır.

Problem Durumu

Süperkapasitörler, yükü gözenekli bir elektrot/elektrolit arayüzünde hızlı, elektrostatik ve/veya faradaik olarak depolayabilen, uzun çevrim ömürlerine sahip elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır. Süperkapasitörler genellikle yüksek güçlü enerji depolama ve dağıtım gerektiğinde kullanılır. Ancak pillere göre daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler ve bu da kısa çalışma süreleri ile sonuçlanır [3]. Süperkapasitörlerin enerji yoğunluklarını artırmak için gerekli olan kapasitans performansını sağlayabilen bir cihaz elde etmek için tasarım parametrelerinin çok boyutlu uzayında detaylı bir arama yapmak gerekir. Bu tasarım, sistematik parametre taramaları yaparak veya geleneksel deneyler/hesaplamalı modelleme yoluyla tasarım alanı üzerinde denemeler yaparak elde edilebilir. Bununla birlikte, taranması gereken neredeyse sonsuz sayıda parametre kombinasyonu göz önüne alındığında, tasarım parametreleri arasındaki karmaşık doğrusal olmayan ilişkiler, optimum çözümleri bulmak için tasarım uzayını örneklemeyi imkânsız hale getirebilir [4,5]. Bu problem amaç fonksiyonunu yinelemeli olarak optimize ederek tasarım alanında verimli bir şekilde tarama yapmak için matematiksel

optimizasyon yöntemleri kullanılarak ele alınabilir. Ayrıca geleneksel deneyler ve hesaplamalı modellemeler yeterli veri üretmek için pahalı olabilir [6]. Bu bağlamda, makine öğrenimini (ML) içeren yaklaşımlar, bu sorunların ele alınmasına yardımcı olabilir ve hedeflenen özelliklerle süperkapasitör tasarımını hızlandırabilir. Özellikle, yapay sinir ağları (YSA), modellenen sistem ve tasarım alanı hakkında ayrıntılı bilgiye sahip olmadan çıktıyı tahmin etme avantajına sahip olduklarından, doğrusal olmayan ve karmaşık problemlerin çözümü için giderek daha popüler hale gelmiştir [7]. ML tabanlı yöntemler, süperkapasitör tasarımında henüz yeterince kullanılmamış olsa da birçok çalışmada süperkapasitör matematiksel modellemesinden elde edilen veriler kullanılarak şarj durumu ve kapasitans tahmini için ML yaklaşımlarından faydalanılmıştır [8,9]. Su ve arkadaşları sayısal özelliklerden oluşan bir veri seti kullanarak aktif elektrot malzemesi özelliklerinin bir fonksiyonu olarak kapasitansı tahmin etmek için makine öğrenmesi kullanmıştır [10]. Bu çalışma, optimum kapasitans ve tasarım parametrelerini hızlı ve etkili bir şekilde elde etmek için kategorik ve numerik özelliklerden oluşan bir veri seti kullanarak makine öğrenmesi (yapay sinir ağları) ve matematiksel optimizasyondan (genetik algoritma) faydalanmıştır.

Yöntem

Bu çalışmada, makine öğrenimi, yüksek performanslı süperkapasitörler elde etmek için optimum tasarım parametreleri sağlayan bir optimizasyon algoritması elde etmek için GA ile birleştirilmiştir. Makine öğrenmesi için kapasitans çıktı ve kapasitansı etkilediği bilinen tasarım parametreleri (elektrot çeşidi, elektrolit konsantrasyonu, çalışma voltajı vb.) girdiler olarak seçilmiştir. Literatürden toplanan deneysel veriler (1654 veri) kullanılarak kapasitansı tahmin eden makine öğrenmesi algoritmaları eğitilmiştir. Amaç, kapasitansı tahmin etmek için lineer regresyon, lasso regresyon, karar ağaçları, rastgele orman, gradyan artırma ve yapay sinir ağları algoritmalarının performansını karşılaştırmaktır. Algoritmaların performansı kök-ortalama-kare hatası (RMSE), kullanılarak değerlendirilmiştir. Numerik ve kategorik özelliklerden oluşan veri seti, eğitim seti (80%) ve test seti (20%, Test 1) olarak ayrılır. Modellerin doğruluğunu artırmak için çapraz doğrulama ve hiperparametre ayarlaması kullanılmıştır. YSA kapasitansı en iyi tahmin eden algoritma seçilmiştir ve modelin genelleme yeteneğini ölçmek için kendi ürettiğimiz süperkapasitör sistemleri (Test 2) kullanılmıştır. Genetik algoritma evrimsel mekanizmaları (seçilim, çaprazlama, mutasyon) kullanan, en iyi çözümlerin hayatta kaldığı ve çok boyutlu arama uzayında sistematik iterasyonlar yaparak optimum sonuca yakınsayan bir optimizasyon yöntemidir [11]. YSA, hibrit bir optimizasyon aracı oluşturmak için genetik algoritmanın amaç fonksiyonu olarak kullanılmıştır. Büyük M yöntemi iki girdi arasındaki kısıtlamaları belirlemek ve rasyonel/uygulanabilir bir tasarım sunmak için kullanılmıştır. Makine öğrenmesi ve genetik algoritma için MATLAB kullanılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, karbon tabanlı süperkapasitörlerdeki yüksek boyutlu kapasitans optimizasyon problemini, genetik algoritmayı YSA ile birleştirerek çözen bir model sunulmuştur. Süperkapasitör kapasitansını tahmin etmek için deneysel çalışmalardan toplanan literatür verisi kullanılarak çeşitli veri ön işleme, özellik seçimi ve makine öğrenmesi algoritmaları kullanılmıştır. Yapay sinir ağlarının süperkapasitörlerin fiziksel ve çalışma şartları ile ilgili doğrusal olmayan ilişkileri yakalamak için güçlü

bir yöntem olduğu gözlemlenmiştir. Eğitilmiş sinir ağı modeli, uygulanabilir limitler içinde optimum kapasitans elde etmek için genetik algoritmanın amaç fonksiyonu olarak kullanılmıştır. Seçme, çaprazlama ve mutasyon gibi genetik algoritma prosedürleri arama uzayını artırmak için uygulanmıştır. Modelin doğruluğu hem model eğitimi sırasında kullanılmayan literatür verileri (Test 1 RMSE: 26.5 F/g) üzerinde hem de makine öğrenmesi modelinin oluşturulmasından sonra yapılan deneysel çalışmalarla (Test 2 RMSE: 23.9 F/g) test edilmiştir. Optimum kapasitans için uygulanabilir bir çözüm sağlayan bir parametre seti elde etmek için YSA modeli GA ile birleştirilmiştir. Optimum kapasitans 465 F/g olarak bulunmuş, optimum parametre değerleri Tablo 1'de listelenmiştir. Uygulanabilir bir çözüm elde ettikten sonra, iki özellik arasındaki ilişkinin kapasitansı nasıl etkilediğini gösteren tasarım haritaları oluşturulmuştur. Sonuçların literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Böylece bu çalışma, deneysel çalışan araştırmacılara süperkapasitörlerin performansını optimize etmek için tasarım parametrelerinin rasyonel bir şekilde ayarlamasını sağlayan pratik bir araç sağlamıştır. Fiziksel olarak mümkün olmayan özellik kombinasyonlarını ortadan kaldırarak, özellikler arasındaki ilişkilerin tanımlanmasını sağlayan Büyük M yöntemi YSA-GA modeline entegre edilmiştir. Ayrıca, kategorik parametrelerin kullanılmasıyla birlikte YSA-GA modeli türev tabanlı optimizasyon yöntemlerine alternatif olarak karma tam sayılı doğrusal olmayan programlama (MINLP) problemlerine çözüm sağlayan genelleştirilebilir bir yaklaşım önermiştir.

Tablo 1: YSA-GA hibrit modelinden elde edilen optimum sonuçlar

Numerik özellikler	**Optimum sonuç**
Spesifik yüzey alanı (m2/g)	1999
Gözenek hacmi (cm3/g)	1.5
ID/IG	1.9
Oksijen konsantrasyonu (%)	10.0
Nitrojen konsantrasyonu (%)	1.0
Aktivasyon sıcaklığı (ºC)	880
Bağlayıcı konsantrasyonu (%)	0
Elektrolit konsantrasyonu (%)	6.5
Çalışma voltajı (V)	1
Normalize tarama hızı (mV/s)	0.5
Kategorik özellikler	**Optimum sonuç**
Elektrod malzemesi	Grafen/Karbon nanotüp
Hazırlama yöntemi	Kimyasal buhar biriktirme
Ayırıcı	Selüloz
Akım toplayıcı	Pt

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, Makine öğrenmesi, Yapay sinir ağları, Optimizasyon, Genetik algoritma, Deneysel validasyon

Kaynakça

[1] D.Kaya, D.Koroglu, E. Aydın, B.Uralcan, Journal of Power Sources,568 (2023), 232987.

[2] S. Vosen, J. Keller, International Journal of Hydrogen Energy 24 (12) (1999) 1139–115.

[3] Z. Lin, E. Goikolea, A. Balducci, K. Naoi, P. Taberna, M. Salanne, G. Yushin, P. Simon, Materials Today 21 (4) (2018) 419–436.

[4] J. Wei, X. Chu, X.-Y. Sun, K. Xu, H.-X. Deng, J. Chen, Z. Wei, M. Lei, InfoMat 1 (2019) 338–358.

[5] K. Butler, D. Davies, H. Cartwright, O. Isayev, A. Walsh, Nature 559 (2018) 547–555.

[6] N. Chakraborti, International Materials Reviews 49 (2004) 246–260.

[7] B. Wu, S. Han, K.G. Shin, W. Lu, Journal of Power Sources 395 (2018) 128–136.

[8] S. Zhu, J. Li, L. Ma, C. He, E. Liu, F. He, C. Shi, N. Zhao, Materials Letters 233 (2018) 294–297.

[9] J. Ren, X. Lin, J. Liu, T. Han, C. Wang, H. Zhang, J. Li, Materials Today Energy 18 (2020) 100537.

[10] H. Su, C. Lian, J. Liu, H. Liu, Chemical Engineering Science 202 (2019) 186–193.

[11] D. Goldberg, G. David Edward, D. Goldberg, V. Goldberg, Genetic Algorithms, Optimization, and Machine Learning, Artificial Intelligence, Addison-Wesley Publishing Company, 1989.

BENZİMİDAZOL HALKASI VE KARBON NANOTÜPLERLE İLETKEN POLİMER ESASLI POLİTİYOFEN ELEKTROT MALZEMELERİNİN ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Sibel Yazar Aydoğan

Kimya Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
sibelyazar@iuc.edu.tr

Özet

Günümüzde hayatımızın hemen her alanında kullandığımız enerji depolama teknolojileri, artan kullanım alanlarına bağlı olarak sürekli bir gelişim göstermektedir. Kurşun asit bataryalar, Li-ion ve polimer bataryalar, nikel bataryalar, sodyum bataryalar başlıca enerji depolama teknolojileri arasındadır. Bu batarya sistemlerinin günlük hayatımızda kullanımını kısıtlayan en önemli özellikleri gerekli enerji ve güç yoğun yoğunluklarını ve uzun süreli kullanımlarda çevrim stabilizasyonlarını sağlayamamalarıdır. Bazı sistemlerin ise bileşenleri çevre sağlığını ciddi şekilde tehdit etmektedir. Yeni nesil enerji depolama teknolojileri arasında yer alan süperkapasitörler alanında giderek yaygınlaşan araştırmalar bu teknolojinin hızla gelişmesine katkı sağlamaktadır. Süperkapasitörleri diğer enerji depolama teknolojilerinden ayıran en iyi bilinen özellikleri uzun çevrim ömrü, yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj kabiliyeti özellikleri olarak sıralanabilir. Süperkapasitörlerin en önemli bileşeni olan elektrotların yapısı enerji depolama malzemesinin performansının arttırılması için geliştirilmesi gereken en önemli kısmı oluşturur. Bu çalışmada, politiyofen elektrokimyasal kaplaması sırasında ortama farklı oranlarda benzimidazol molekülü ve karbon nanotüp eklenerek elektrot malzemesinin süperkapasitör özellikleri araştırıldı. Yapısal ve morfolojik karakterizasyonları incelendi. Çevrimsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü şarj deşarj (GDD) ölçümleri ile kapasitif davranışları araştırıldı.

Problem Durumu

Elektrotlar, süperkapasitörlerin en önemli bileşenleridir ve sistemin kapasitesini, enerjisini ve güç yoğunluğunu birinci derecede etkilerler. Süper kapasitör elektrot malzemesi ile ilgili literatürde bugüne kadar çok sayıda çalışma yapılmıştır ve farklı disiplinlerden araştırmacıların birlikte çalıştığı multidisipliner araştırmalar konusudur. Geçiş metal oksitlerinin yüksek kapasitanslarına rağmen, yüksek üretim maliyetleri ve yüksek özgül ağırlıkları kullanımlarını sınırlayan en önemli faktörlerdir1. İletken polimerler, hızlı ve redoks özellikleri, yüksek elektriksel iletkenlikleri ve işlenebilirlikleri nedeniyle süper kapasitör elektrot malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Polipirol, polianilin, politiyofen sıklıkla kullanılan iletken polimerlerdendir 2. Ancak düşük teorik kapasitansa sahip olan politiyofenin kapasitans değerini artırmaya ve zincir özelliklerini iyileştirerek enerji depolama özelliğini artırmaya yönelik çalışmalar literatürdeki diğerlerine göre oldukça sınırlıdır 3. Zhang ve arkadaşları

çalışmalarında, Politiyofen/MWCNT kompozit elektrotlar üreterek 1.0 M Na_2SO_4 içinde 1 A/g akım yoğunluğunda 216 F/g özgül kapasitans elde etmişlerdir 4. Shokry ve arkadaşları ise yaptıkları bir çalışmada ürettikleri P3HT/SWCNTs kompozit elektrotlar ile 0,5 A/g akım yoğunluğundan 245,8 F/g özgül kapasitans değerine ulaşmışlardır 5. Yüksek enerji yoğunluğu elde etmek için kapasitansın geliştirilmesi oldukça önem arz etmektedir. Kapasitans değerinin yükseltilmesi elektrot/elektrolit arayüzeyinde elektrostatik ve elektrokimyasal etkileşimlerin artması ile sağlanmaktadır6. Elektrot malzemesi alanındaki çalışmalarda geliştirilmesi gereken en önemli husus aktif yüzeylerin arttırılmasıdır.

Yöntem

Elektrotlar 0.1 M TBABF4 ortamında kalem ucu elektrot (KUE) üzerine kaplanmıştır.0.5 M tiyofen(Th) monomeri ile Politiyofenin (PTh) 50 mV/s tarama hızında 10 döngü sayısında kaplamaları gerçekleştirildi (Şekil 1) (PTh/KUE). -0,8 V ile +2,0 V arasındaki potansiyel penceresinde sentez yapıldı. Ardından 0.01-0.03 M aralığında benzimidazol molekülü politiyofen ortamına eklendi (PTh/BZN/KUE). Ardından en yüksek kapasitansı veren 0.02 M benzimidazol içeren elektrot malzemesine 1.0, 5.0, 10.0, 15.0 mg miktarlarında karbon nanotüp (PTh-BZN/MWCNT/KUE) eklenerek malzeme performansı daha da arttırılması hedeflendi. Tüm elektrokimyasal analizler Gamry 1010B Potentiostat/Gal kullanılarak yapıldı. Süper kapasitör testleri için çevrimsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanıldı. Elektrotların süper kapasitör testleri için sistemde elektrolit olarak 1.0 M H2SO4 kullanıldı. Ayrıca hazırlanan elektrotların morfolojik ve spektroskopik analizleri FT-IR ve SEM analizleri ile gerçekleştirildi. Hesaplamalar aşağıdaki eşitlikler kullanılarak yapıldı.

$$Cs= V1V2I\ dVm\times v\times \Delta V \quad (1)$$

Burada Cs (F/g) özgül kapasitans, V12I dV entegre alan, ΔV (V) potansiyel değişim aralığı, m(g) aktif madde miktarı ve v (mV/s) tarama hızıdır.

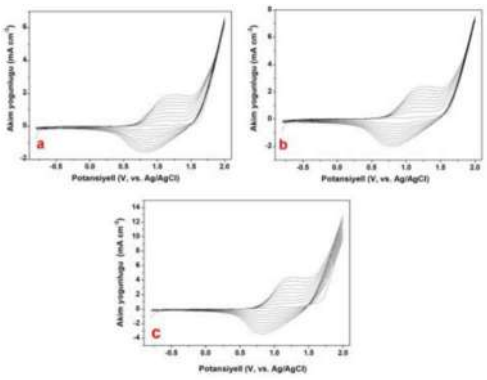
Galvanostatik Şarj Deşarjı (GCD) testlerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri için kullanılan denklem:

$$Cs = I\times \Delta tm \times \Delta V \quad (2)$$

I(A) deşarj akımı, Δt(s) deşarj süresi ve ΔV(V) potansiyel, m(g) aktif madde miktarıdır.

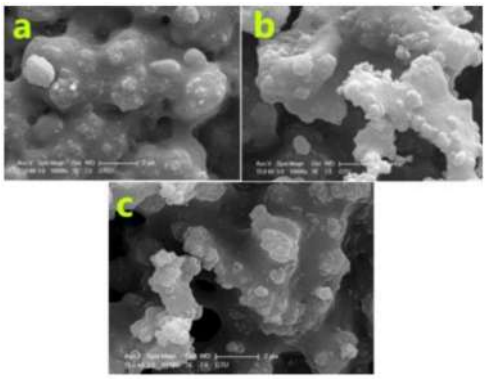
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Şekil 1'de tiyofen monomerinin oksidasyonunun tepe akım yoğunlukları incelendiğinde en yüksek akım yoğunluğu değerini benzimidazole ve karbon nanotüpün bir arada olduğu (Şekil 1c) elektrot sergilemiştir. Bu durum, mevcut redoks aktif yüzey alanının daha büyük olduğu anlamına gelir. Ayrıca polimer oluşumunda ortama benzimidazol eklenmesiyle yeni bir yapı veya yeni oksidasyon ve indirgeme pikleri oluşmadığı gözlenmiştir.



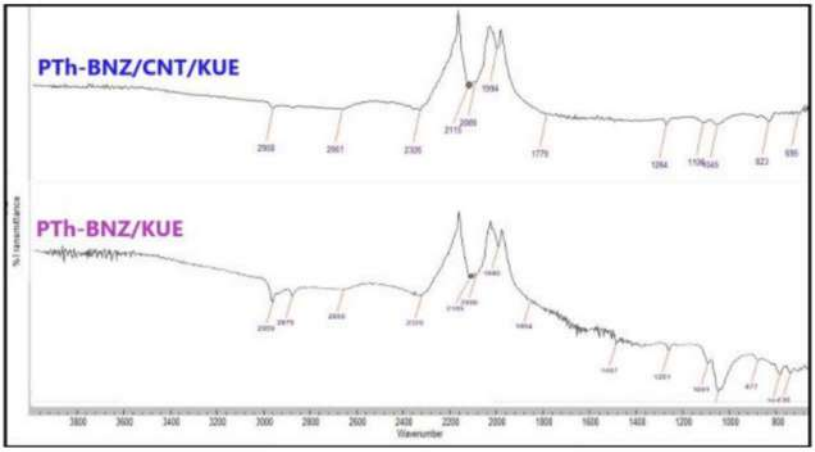
Şekil 1. a) PTh/KUE, b) PTh/BZN/KUE ve c) PTh-BZN/MWCNT/KUE elektrotlarının elektrokimyasal sentezi sırasındaki döngüsel voltamogramları.

Şekil 2 sentezlenen elektrotların SEM görüntülerini göstermektedir. Elektrokimyasal sentez sırasında ortama eklenen benzimidazolün politiyofen yüzeyini daha pürüzlü ve gözenekli bir hale dönüştürdüğü görüldü. Son adımda karbon nanotüp eklendikten sonra politiyofenin kaplanmasında CNT destek yüzey oluşturarak yüzey alanını genişlettiği daha küçük tanecikli yapıların oluştuğu görüldü7. Elektrodun gözenekli yapısı sayesinde elektrot ve elektrolit etkileşimini sağlayarak kapasitör performansında artışa neden olması elektrokimyasal ölçümlerle uyumlu çıkmıştır.



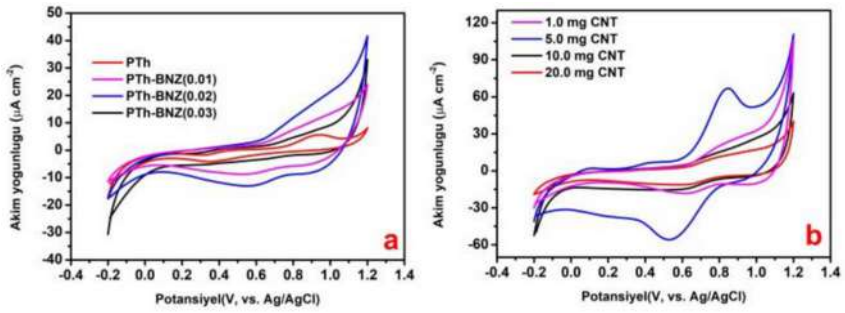
Şekil 2. Kalem ucu elektroda elektrokimyasal yöntemle kaplanmış a) PTh/KUE, b) PTh/BZN(0.02M)/KUE, c) PTh-BZN (0.02)/MWCNT/KUE elektrotlarının SEM görüntüleri.

Şekil 3'de verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde C-C(~1262 cm^{-1}), düzlem içi gerilme titreşimi C-H(~790 cm^{-1}), C-S (~738 cm^{-1}) ve C-H(~1106 cm^{-1}), düzlem dışı bükülme titreşim tepe noktaları politiyofen oluşumunu destekler 8.

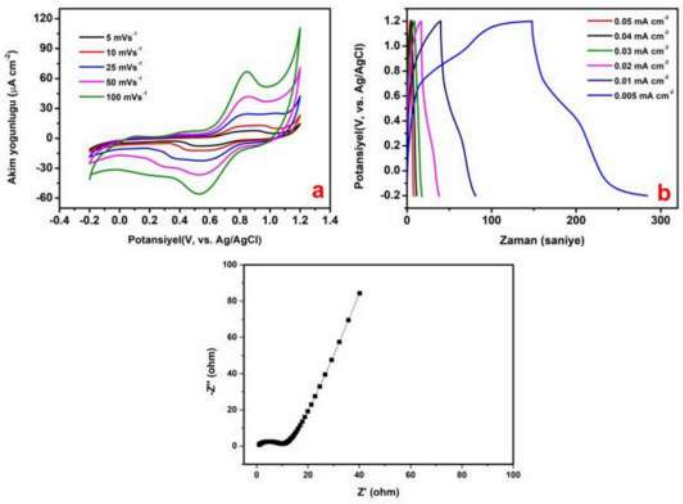


Şekil 3. Kalem ucu elektroda elektrokimyasal yöntemle kaplanmış PTh-BZN//KUE ve PTh-BZN/CNT/KUE elektrotlarının FT-IR spektumları.

CV ve GCD analizleri sonucunda benzimidazol halkasının politiyofenin kapasitansı üzerindeki olumlu etkileri gözlenmiştir (Şekil 4). Heterosiklik halkalardan biri olan benzimidazol üzerindeki azot grupları üzerinden politiyofen ile etkileşime girer. Yükseltgenme sırasında tiyofen halkaları üzerindeki -S grubu ile benzimidazoldeki azot grupları farklı elektron ilgileri sebebiyle etkileşerek oluşan polimerin zincir özelliklerinin gelişmesini sağlayarak enerji depolama kapasitesi gelişimine katkıda bulunur 9,10. Politiyofen polimerizasyon sırasında polimerin yüzey morfolojisini iyileştirdiği ve şarj/deşarj süreçlerinde daha fazla elektrolit iyonu ile etkileşim sağladığı elektrot performansının artışını desteklemektedir. Politiyofen polimerizasyonu ortamına 0.02 M benzimidazol eklenmesi ile en büyük kapasitans değerini sergileyen elektroda karbon nanotüp eklenerek elektrot yüzeyinin daha da geliştirilmesi sağlandı (Şekil5b). 5 mg CNT içeren elektrot en iyi kapasitif performansı sergiledi. PTh/KUE ile kıyaslandığında 100 mV/s tarama hızında elektrot performansını 8 kat arttırdığı gözlendi.



Şekil 4. a) PTh ve farklı konsantrasyondaki PTh-BZN elektrotlarının, b) farklı miktarlarda CNT' nin PTh-BZN(0.02) elektrotlarına eklenmesi ile elde edilen CV voltamogramları.(1M H2SO4 elektrolit ortamında 100 mV/s tarama hızında)



Şekil 5. PTh-BZN/MWCNT/KUE elektrotlarının a) CV voltamogramları, b) Farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri c) Nyquist eğrisi

5mg CNT ve 0.02 M Benzimidazol içeren elektrot malzemesinin farklı tarama hızlarında ve farklı akım yoğunluklarındaki CV ve GCD ölçümleri şekil 5' de verilmiştir. En yüksek spesifik kapasitans değeri 5mV/s tarama hızında 341.09 F/g olarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör elektrot, Politiyofen, Benzimidazol, Süperkapasitör, Enerji Depolama

Kaynakça

1. Z. Liu, X. Yuan, S. Zhang, J. Wang, Q. Huang, N. Yu, Y. Zhu, L. Fu, F. Wang, Y. Chen and Y. Wu, *NPG Asia Mater.*, 2019, **11**, 12.

2. M. B. Arvas, M. Gençten and Y. Sahin, *Int. J. Energy Res.*, 2020, **44**, 1624–1635.

3. Q. Chen, X. Wang, F. Chen, N. Zhang and M. Ma, *Chem. Eng. J.*, 2019, **368**, 933–940.

4. H. Zhang, Z. Hu, M. Li, L. Hu and S. Jiao, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 17024–17030.

5. A. Shokry, M. Karim, M. Khalil, S. Ebrahim and J. El Nady, *Sci. Rep.*, 2022, **12**, 11278.

6. S. Yazar and G. Atun, *Int. J. Energy Res.*, 2022, 1–16.

7. S. Dhibar, P. Bhattacharya, G. Hatui and C. K. Das, *J. Alloys Compd.*, 2015, **625**, 64–75.

8. R. Liu and Z. Liu, *Chinese Sci. Bull.*, 2009, **54**, 2028–2032.

9. S. Yazar, M. B. Arvas, S. M. Yilmaz and Y. Sahin, *J. Energy Storage*, 2022, **55**, 105740.

10. M. B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten and Y. Sahin, *J. Energy Storage*, 2021, **35**, 102328.

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN GD VE ND ÇİFT KATKILI SERYA ELEKTROLİTLERİN (GD0.1NDXCE0.9-XO1.9-X/2 X=0.05, 0.1, 0.15) FARKLI HİDROLİZ ORANLARI KULLANILARAK POLİOL YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ.

Dilara Güçtaş [1,*], Tuba Gürkaynak Altınçekiç [1], Vedat Sarıboğa [1], Aliye Arabacı [2] & M.A.Faruk Öksüzömer [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
dilara.guctas@iuc.edu.tr

Özet

Bu çalışmada katı oksit yakıt hücrelerinde (KOYH) elektrolit olarak kullanılmak üzere bir solvotermal sentez olan poliol prosesiyle çözücü olarak trietilen glikol kullanılarak Gd ve Nd çift katkılı serya bileşikleri (Gd0.1NdxCe0.9-xO1.9-x/2 x=0.05, 0.10, 0.15) farklı hidroliz oranlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen toz numuneler 600 ºC'de 4 saat kalsine edilmiş ve kalsinasyon sonrası XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Elektrolit tozları 10 mm çapında pelletler haline getirilerek mukavemetlerinin artırılması amacıyla Soğuk İzostatik Pres (CIP) uygulanmıştır. CIP uygulaması sonrası 1400 ºC'de 6 saat sinterlenen numunelere tekrar XRD analizi uygulanarak faz yapıları açığa çıkarılmıştır. Pelletlerin deneysel yoğunlukları Arşimet metoduyla tespit edilmiştir. Morfolojik yapılarının tespit edilmesi için Taramalı Elektron Mikroskobuyla (SEM) farklı büyütmelerde yüzey görüntüleri alınmış ve yüzeydeki çatlak ve gözenekler tespit edilmiştir. Pelletlere 250-800 ºC aralığında Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) uygulanmış ve tane içi, tane sınırı ve toplam iletkenlik değerleri tespit edilmiştir. Bu şekilde farklı katkı ve hidroliz oranlarının elektrolitlerin performansı ve dolayısıyla doğrudan hücre performansı üzerindeki etkileri açığa çıkarılmıştır.

Problem Durumu

Katı oksit yakıt hücreleri, giderek artan enerji ihtiyacının karşılanması için yüksek enerji dönüşümleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Aynı zamanda enerji üretiminin neden olduğu çevre kirliliğinin azaltılması sonucu yaşam kalitesinin artırılması ve dışa bağımlılığın azaltılması açısından önemli bir teknolojidir. Hücre performansı hücre bileşenlerinin üretim süreçlerinden doğrudan etkilenir. Hücredeki en önemli bileşen olan elektrolitler, hücre içerisinde oksijen iyonu taşınımından sorumludur. Yüksek iyonik iletkenlik değerlerine ulaşabilmek için yüksek çalışma sıcaklıklarının (800-1000 ºC) gerekmesi bu teknolojinin gelişmesi önündeki en büyük engellerden biridir. Bu sorunu aşabilmek için orta sıcaklık bölgesinde (500 – 800 ºC) olumlu sonuçlar verebilecek yeni elektrolit malzemelerin geliştirilmesi üzerinde çalışılmaktadır.

Katkılı serya bileşikleri yapılarındaki oksijen boşlukları sebebiyle iyonik iletkenlikleri yüksek malzemelerdir. Literatürde Sm, Gd, Nd, Ca, Sr gibi farklı elementlerin serya (CeO_2) bileşiğine farklı

oranlarda katkılanarak elektrolit performansını geliştirmek üzerine çok sayıda çalışma mevcuttur [1-3]. Katkı oranının yanı sıra katkılama yönteminin de elektrolitin kimyasal ve morfolojik özelliklerini etkilediği bilinmektedir [4-6]. Yüksek saflıkta elektrolit sentezine olanak veren yöntemlerden biri olarak değerlendirilen poliol prosesi literatürde başarılı bir elektrolit sentez yöntemi olarak yer almaktadır [7,8]. Hidroliz oranı olarak ifade edilen su/metal katyonu oranı da yöntemin elektrolit performansı üzerine etkisini değiştirmektedir [9]. Bu bağlamda Gd ve Nd katkılı serya bileşikleri poliol yöntemiyle farklı hidroliz oranlarında üretilerek performansları incelenmiştir.

Yöntem

Gd ve Nd çift katkılı serya bileşikleri (Gd0.1NdxCe0.9-xO1.9-x/2 x=0.05, 0.1, 0.15) poliol yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu yöntemde metal tuzları bir polihidroksi alkol (etilen glikol, dietilen glikol, trietilen glikol vb.) içerisinde çözünür. Bu çalışmada yüksek kaynama noktası (285 ºC) sebebiyle trietilen glikol tercih edilmiştir. Kullanılan poliol çözücü görevinin yanı sıra metal tuzunun indirgenmesi için de uygun ortam sağlar. Toplam metal katyonu 0.2 M olacak şekilde Gd3+, Nd3+, ve Ce3+ asetat tuzları 50 ml trietilen glikol içerisinde hidroliz oranları 10, 20 ve 50 olacak şekilde çözünmüştür. Reaksiyon reflüks altında 3 saat boyunca sürdürülmüş ve çözeltideki renk değişimi takip edilmiştir. Reaksiyon sonunda çözelti buz banyosuna alınarak oda sıcaklığına kadar soğuması sağlanmıştır. Oluşan çökelti etanol ve destile su kullanılarak yıkandıktan sonra 70 ºC'de kurutulmuştur. Kurutma sonrası 600 ºC'de 4 saat kalsine edilen elektrolit tozları 10 mm çapında pelletler haline getirilmiş ve 1400 ºC'de 6 saat sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası numunelerin XRD, yoğunluk, SEM ve empedans ölçümleri yapılarak detaylı kristolografik ve morfolojik incelemeleri yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

600 ºC'de 4 saat kalsinasyon sonrası ve 1400 ºC'de 6 saat sinterleme sonrası numunelere XRD analizi uygulanarak kristalin yapıları incelenmiştir. Kalsinasyon sonrası numunelerin kristalin yapıya ulaştığı görülmüştür. Sinterleme sonrası ise piklerin keskinleştiği ve daraldığı tespit edilmiştir. Bu durum sinterleme prosesinin numunelerin kristalin boyutlarını artırdığının ve malzemenin kristalinitesini iyileştirdiğinin bir göstergesidir. Numunelerin kafes parametreleri ve kristalin boyutları XRD verileri kullanılarak hesaplanacaktır. Bu şekilde katkı oranının ve hidroliz oranının elektrolitlerin kristalin yapıları üzerindeki etkileri açığa çıkarılacaktır.

Sinterlenmiş pelletlerin deneysel yoğunlukları Arşimet metoduyla belirlenmiştir. Tüm numunelerin yoğunluklarının 6-6.5 g/cm^3 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Numunelerin teorik ve bağıl yoğunlukları ise XRD sonuçlarından elde edilen kafes parametreleri kullanılarak hesaplanacaktır.

Daha önce de belirtildiği gibi katı oksit yakıt hücrelerinin performansı elektrolit performansına doğrudan bağlıdır. Elektrolitin performansı ise iyonik iletkenliği ile ifade edilir. İyonik iletkenliğin ölçümü elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde elektrotlara uygulanan voltaj ve sistemin verdiği cevap kontrol edilerek malzemenin davranışı incelenir [10]. Empedans ölçümü 250-800 ºC aralığında 50 ºC'lik artışlarla gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonucunda reel ve imajiner kısımlar içeren empedans değerleri elde edilir. Reel ve imajiner veriler kullanılarak çizilen

Nyquist eğrileri teoride 3 yarım daireden oluşan grafiklerdir. Bu yarım daireler sırasıyla tane içi (Rgi), tane sınırı (Rgb) ve elektrod direncini (Re) ifade eder [11]. Numunenin doğasına ve çalışma sıcaklığına bağlı olarak her zaman bu üç yarım dairenin görülmesi mümkün olmayabilir. Genellikle sıcaklık arttıkça tane içi direncini ifade eden ilk yarım daire kaybolur. Numunelerin iyonik iletkenliği ise toplam direnç (Rgi + Rgb) kullanılarak hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen ilk ölçümler sonucunda numunelerin iyonik iletkenliklerinin 0.021 – 0.038 S/cm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Tüm karakterizasyon analizlerinin tamamlanması ile poliol prosesi için etkin bir parametre olan hidroliz oranının elektrolit malzemelerin iletkenliğini nasıl etkilediği detaylı olarak açıklanacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) MAG-114M238 numaralı projesiyle desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Katı oksit yakıt hücresi, elektrolit, poliol, hidroliz oranı

Kaynakça

[1] N. Jaiswal et al. / Journal of Alloys and Compounds 781 (2019) 984-1005

[2] L. Fan et al. / Journal of Power Sources 234 (2013) 154-174

[3] B. Singh et al. / Journal of Power Sources 339 (2017) 103-135

[4] R.V. Mangalaraja et al. / Journal of Alloys and Compounds 510 (2012) 134–140

[5] C. Aliotta et al. / Applied Catalysis B: Environmental 197 (2016) 14–22

[6] G. Kim et al. / International Journal of Hyrogen Energy 38 (2013) 1571-1587

[7] Donmez et al. / Journal of the American Ceramic Society 98 (2015) 501 – 509

[8] M.A.F. Öksüzömer et al. / Ceramics International 39 (2013) 7305–7315

[9] H. Sellemi et al. / Journal of Alloys and Compounds 653 (2015) 422-433

[10] E. Barsoukov et al. / Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, 2nd edition, Wiley, Hoboken. (2005)

[11] R. O'hayre et al. / Fuel Cell Fundamentals, Wiley and Sons Inc. (2006)

FOTO(ELEKTRO)KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİNİN MAKİNE ÖĞRENMESİYLE ANALİZİ

Burcu Oral [1,*], Dilara Saadetnejad [1], Elif Can Özcan [2] & Ramazan Yıldırım [1]

[1] Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Ondokuz Mayıs Üniversitesi
burcuoral712@gmail.com

Özet

Artan enerji talebi ve çevre kirliliği nedeniyle temiz ve sürdürülebilir enerji kaynakları son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu çalışmada suyun fotoelektrokatalitik olarak hidrojen ve oksijene ayrıştırılması ve karbondioksidin fotokatalitik indirgenmesi prosesleri makine öğrenmesi ile analiz edilmiştir. Suyun fotokatalitik ayrışması veri seti 180 makaleden ve 10560 veriden, karbondioksit indirgenmesi veri seti ise 80 makaleden ve 549 veriden oluşmaktadır. Veri setlerinde yarı iletken özellikleri, reaksiyon koşulları gibi değişkenlerin performansa etkileri kaydedilmiştir. Bu prosesler sonucu çıkan hidrojen ve toplam gaz miktarı rassal orman ve karar ağaçları ile tahmin edilmiştir. Ayrıca yarı iletken malzemelerin bant enerjileri de güçlü bir model ile tahmin edilmiştir. Karbondioksit indirgenmesi veri seti karar ağacı modelleri öğrenme seti için %80 ve test seti için %79 kesinlik; suyun fotokatalitik ayrıştırılması veri setinde öğrenme seti için %61 ve test seti için %54 kesinlik elde edilmiştir. Yarı iletken tipi ve sentez metodu iki veri seti için de en önemli değişken olarak bulunmuştur.

Problem Durumu

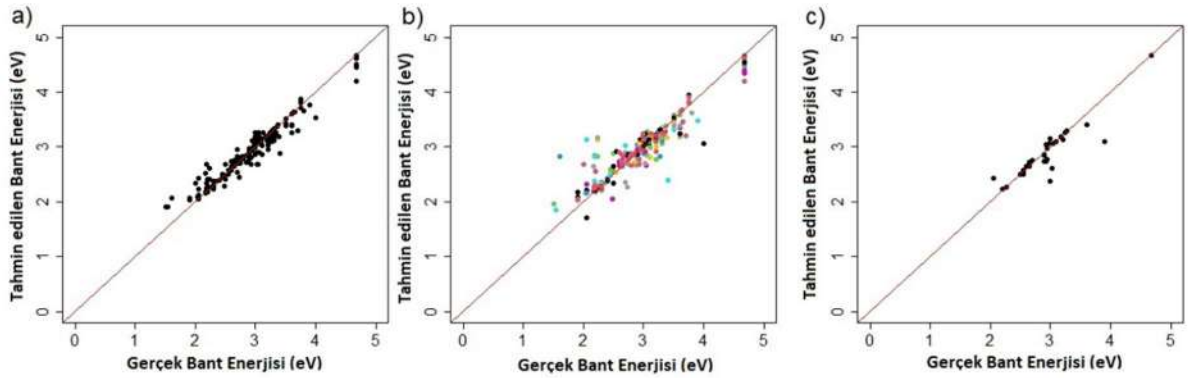
Enerji krizi ve çevre kirliliği insanları temiz enerji kaynakları kullanmaya yöneltmektedir. Hidrojen son yıllarda popülaritesi artan bir enerji taşıyıcısıdır ve hidrojeni çevre dostu yöntemlerle elde etmek mümkündür [1,2]. Suyun fotokatalitik olarak hidrojen ve oksijene ayrıştırılması ve karbondioksidin fotokatalitik indirgenmesi hidrojen üretim metotlarından bazılarıdır. Bu prosesler hem güneş enerjisini hem de doğada fazlaca bulunan su ve karbondioksit kullandığı için temiz enerji üretimi için önemlidir. Yarı iletkenler sıklıkla bu iki yöntem için fotokatalizör olarak kullanılmaktadır ve fiziksel ve kimyasal özellikleri bu katalitik performansı etkilemektedir [3]. TiO_2, ZnO ve WO_3 kolay sentezlenebilirlikleri, ucuz olmaları ve stabil olmaları nedeniyle en sık test edilen yarı iletkenlerdir ancak bu yarı iletkenlerin bant enerjileri genellikle istenen aralıkta değildir. Güneş enerjisinin büyük bir kısmı görünen ışıktadır ve bu kısım 1.8 ile 3 eV bant enerjisine denk gelmektedir [4]. Doplama, kompozit oluşturma gibi tekniklerle yarı iletkenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri istenen değerlere çekilebilmektedir. Yarı iletken özellikleri dışında reaksiyon koşulları da foto(elektro)katalitik performansları etkilemektedir. Bu çalışmada performansı etkileyen bütün değişkenler bir veri setinde toplanarak fotokatalitik performansa etkileri hem istatiksel hem de makine öğrenmesi metotlarıyla incelenmiştir.

Yöntem

Veri setleri toplanırken 2020'ye kadar olan literatür taranmış ve makalelerden seçilen değişkenlerin verileri toplanmıştır. Malzeme tipleri ve sentez metotları, bant enerjileri, ışık kaynağı, reaksiyon elektrolit özelikleri, sıcaklık ve basınç gibi değişkenler girdi olarak seçilmiştir. Suyun foto(elektro)katalitik ayrıştırması için hedef değişken akım yoğunluyken fotokatalitik karbondioksit indirgenmesi için hedef değişken toplam gaz üretim miktarı olmuştur. Makine öğrenmesi yöntemleri olarak Birliktelik Kuralları Analizi (Association Rules Analysis), rassal orman (Random Forest) ve karar ağaçları (Decision Tree) kullanılmıştır. Modellerin oluşturulmasında R dili kullanılmış; *arules, randomForest* ve *rpart* paketleri ile modeller kurulmuştur. Veri seti rastgele olarak öğrenme, doğrulama ve test setine bölünmüş ve k-katlamalı çapraz doğrulama (k = 3, 5, 10) ile model parametreleri belirlenmiştir. Rassal orman için ağaç sayısı ve düğümdeki veri sayısı; karar ağaçları içinse kümeleme için minimum veri sayısı ve k-katlamalı çapraz doğrulama ile belirlenmiştir. Rassal orman modelleri bant enerjisi ve hedef değişkenlerin regresyonunda, karar ağaçları ise bu değişkenlerin sınıflandırılmasında kullanılmıştır. Karar ağaçlarını uygulamadan önce öğrenme setindeki hedef değişkenler eşit bir şekilde 3 sınıfa bölünmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

İki veri setinde de yarı iletkenlerin bant enerjileri için tahmin gücü yüksek modeller kurulmuştur. Suyun fotoelektrokatalitik ayrıştırması veri setinde bant enerjisi ağaç sayısı 13 ve düğümdeki veri sayısı 35 olan rassal orman modeli ile öğrenme ve test kök ortalama kare hatası olarak 0.24 ve 0.27 bulunmuştur. Bant enerjisi sınıflandırmasında öğrenme ve test setinde sırasıyla %78 ve %72 kesinliğe ulaşılmıştır. Ağaç sayısı 5 ve düğümdeki veri sayısı 75 olan rassal orman modeli fotokatalitik karbondioksit indirgenmesi için 0.12 ve 0.15 kök ortalama kare hatası vermiştir.



Şekil.1. Fotokatalitik karbondioksit indirgenmesi veri setindeki bant enerjisi tahmin sonuçları a)öğrenme b) doğrulama c)test seti [5]

Suyun fotoelektrokatalitik ayrıştırması veri setinde en önemli değişken kullanılan malzeme ve onun sentez metodu olmuştur. Birliktelik kuralı analizi sonucunda TiO_2 için anotlama ve alev oksidasyonu, yüksek akım yoğunluğu elde etmek için yüksek olasılığa sahip sentez yöntemleri olarak bulunmuştur. Akım yoğunluğu karar ağaçları ile öğrenme ve test setinde sırasıyla %61 ve %54 kesinlikle

sınıflandırılabilmiştir. %61 ve %54 bütün ağacın toplam kesinlik değerlerini göstermektedir ve bazen model performansını göstermekte yanıltıcı olabilir. Bu nedenle hata matrisine (confusion matrix) bakmak daha faydalıdır. Bahsedilen modelde yüksek akım yoğunluğu sınıfının doğru tahmin yüzdesi %74 (Recall) olarak hesaplanmıştır, bu da yüksek akıma yol açan kararların güvenilirliği hakkında bilgi vermektedir.

Fotokatalitik karbonsioksit indigenmesinde toplam gaz üretimi ağaç sayısı 11 ve düğümdeki veri sayısı 38 olan rassal orman modeli ile öğrenme ve test setinde sırasıyla 25.6 ve 52.7 kök ortalama kare hatası vermiştir. Regresyon sonuçlarının tatmin edici olmamasından dolayı karar ağaçları ile sınıflandırma modeli de kurulmuştur.

Toplam gaz üretimi karar ağaçları ile öğrenme ve test setinde sırasıyla %80 ve %79 kesinlikle sınıflandırılabilmiştir. Hata matrisine baktığımızda yüksek gaz üretimi sınıfının doğru tahmin değeri (recall) öğrenme için %90, test set içinse %83'tür. Benzer şekilde hata matrisi hassasiyet (precision) değerleri hakkında da bilgi vermektedir. Düşük gaz üretimi sınıfının yüksek hassasiyetle (öğrenme için %85, test seti için %96) tahmin edilmesi hangi durumlardan kaçınılması gerektiği hakkında bilgi vermektedir. Örnek olarak belli yarı iletkenler belli yardımcı katalizör ile birlikte kullanılması düşük gaz üretimine neden olmaktadır.

Tablo 1.Fotokatalitik karbondioksit indirgenmesinde toplam gaz üretimi sınıflandırması hata matrisi [5]

	Overall accuracy	Real classes	# of data points	Predicted classes			Class accuracy (Recall)
				A	B	C	
Train	0.80	A	67	60	7	0	0.89
		B	67	9	49	9	0.73
		C	67	5	11	51	0.76
			Precision	0.81	0.73	0.85	
Test	0.79	A	18	15	3	0	0.83
		B	12	3	8	1	0.66
		C	37	3	4	30	0.81
			Precision	0.71	0.53	0.96	

Anahtar Kelimeler: Hidrojen, Makine öğrenmesi, fotokataliz

Kaynakça

[1] Wang P, Wang D, Lin J, Li X, Peng C, Gao X, et al. Lattice defect-enhanced hydrogen production in nanostructured hematite-based photoelectrochemical device. ACS Appl Mater Interfaces 2012;4:2295e301. https://doi.org/10.1021/ am300395p

[2] Aguilera Gonzalez EN, Estrada-Flores S, Martınez-Luevanos A. Nanomaterials: recent advances for hydrogen production. Handb Nanomaterials Nanocompos Energy Environ Appl 2021. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36268- 3_33.

[3] Zhang S, She G, Li S, Mu L, Shi W. Si-H induced synthesis of Si/Cu2O nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. Nanotechnology 2018;29. https://doi.org/10.1088/ 1361-6528/aa9731

[4] Cho S, Jang JW, Lim SH, Kang HJ, Rhee SW, Lee JS, et al. Solution-based fabrication of ZnO/ZnSe heterostructure nanowire arrays for solar energy conversion. J Mater Chem 2011;21:17816e22. https://doi.org/10.1039/c1jm14014k.

[5] Saadetnejad, D., Oral, B., Can, E., & Yıldırım, R. . Machine learning analysis of gas phase photocatalytic CO2 reduction for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, *47*(45),2022; 19655-19668.

[6] Oral, Burcu; Can, Elif; Yıldıırm, Ramazan. Analysis of photoelectrochemical water splitting using machine learning. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47.45: 19633-19654.

DÜŞÜK KARBON SAYILI KARBOKSİLİK ASİTLERİN İLETKEN POLİMERİN MORFOLOJİSİNE VE ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Melih Beşir Arvas

Kimya Istanbul Üniversitesi
meliharvas@istanbul.edu.tr

Özet

İletken polimerler, gelişmiş elektriksel özellikleri, kolay sentezlenmeleri ve sahip oldukları fonksiyonel gruplar sayesinde redoks aktivite göstermeleri gibi avantajlara sahip olduklarından süperkapasitör elektrot malzemesi olarak sıklıkla tercih edilirler. Ancak, döngü ömürlerinin düşük olması ve mekanik stabilitelerinin zayıf olması gibi bazı dezavantajlara sahip olduklarından enerji depolama performanslarının artırılması için sentez esnasında ortama ilave edilecek karşı iyon ile katkılama işlemi yapılarak polimerin fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri geliştirebilir. İletken polimerler arasında birçok uygulamada tercih edilen polipirolün diğer iletken polimerlere göre üstün yönleri: çevresel uyumluluğu, kolay sentezi ve hafifliği olarak sıralanabilir. Süperkapasitörlerde sistemin temel bileşeni olan elektrot malzemelerinin seçilmesinde genel olarak yüksek yüzey alanı, redoks aktivite ve uzun döngü sayılarında kararlı yapı dikkate alınır.

Bu çalışmada, kalem ucu elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri ile polipirol sentezlendi. Süperkapasitör performanslarının kıyaslanması ve morfolojik değişimlerin incelenmesi için sentez ortamına ayrı ayrı formik asit, asetik asit ve propiyonik asit ilave edilerek karboksilik asit katkılı polipirol esaslı elektrotlar sentezlendi. Sentezlenen elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri ve dönüşümlü şarj deşarj testleri ile yapıldı. Ayrıca elektrotların morfolojik karakterizasyonları için SEM analizi kullanıldı.

Problem Durumu

Modern enerji depolama sistemlerinden biri olan süperkapasitörlerin enerji depolama kapasitesini etkileyen başlıca bileşen elektrot malzemeleridir. Elektrot malzemelerinin üretiminde genel olarak karbon esaslı malzemeler, metal oksit yapıları ve iletken polimerler sıklıkla tercih edilmektedir. İletken polimerlerin sahip olduğu elektriksel iletkenlik, kimyasal, morfolojik yapıları ve redoks özellikleri sebebiyle kullanımları yaygındır. Literatüre bakıldığından en çok tercih edilen iletken polimerler arasında Polipirol (PPy), Polianilin (PANI), PEDOT ve Politiyofen (PTh) yer almakta olup, bunların süperkapasitör elektrot malzemesi olarak tek başına ve kompozitleri halinde kullanımlarının bulunduğu birçok çalışma bulunmaktadır. İletken polimerlerin, düşük döngü stabilitesi ve uzun döngülerde polimerin yapısında meydana gelen bozulmalar gibi dezavantajlarının bulunması araştırmacıları bu olumsuzlukların üstesinden gelebilecek çözümler üretmeye yöneltmiştir1. İletken polimerlerden biri olan Polipirol (PPy)'ün düşük üretim maliyeti, yüksek elektriksel iletkenliği, termal stabilitesi ve

biyouyumlu bir yapıda olması gibi sebeplerle kapasitans değerinin artırılarak ve polimerin zincir özelliklerinin iyileştirilerek kullanımına yönelik çalışmalar son birkaç yılda sıklıkla araştırmalara konu olmuştur2. Bu bağlamda, Polipirol'ün özellikle bilenen morfolojik ve kimyasal yapısına yapılacak olan etkiler ve bu sayede kaydedilecek gelişmeler, dezavantajlarının önüne geçerek büyük avantajlar sağlayacak ve enerji depolama özelliklerinin de iyileşmesine katkı sunabilecektir. Polipirol'ün sentezi sırasında ortamda bulunan karşı iyonlar (dopantlar) morfolojik ve kimyasal yapısını büyük oranda belirlemektedir3. Vinitha ve arkadaşları çalışmalarında, nano yapılı gümüş oksit katkılı polipirol (n-Ag_2OPPy) elektrot sentezleyerek, 3.5 M KOH içerisinde dönüşümlü voltametriden yararlanarak 293 F/g spesifik kapasitans değeri elde etmişlerdir4. Ok ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, bakır katkılı polipirol ile hazırladıkları düğme pil şeklindeki süperkapasitör 5mV/s tarama hızında 185 mF/cm2 spesifik kapasitansa ulaştı5. Yazar ve arkadaşları, hidrotermal yöntemle sentezledikleri anilin-2-sülfonik asit katkılı polipirol/karbon keçe elektrotlarla 5 mV/s tarama hızında 902.9 F/g spesifik kapasitansa ulaşmayı başardılar6. Süperkapasitörün yüksek spesifik kapasitans değerine ulaşması için elektrotun morfolojisinin değiştirilerek yüzey alanının artırılması ve yüzeyde redoks aktivitesinin artırılarak ek bir kapasitans (psedokapasitans) sağlanması araştırılacak ilk stratejilerdir.

Yöntem

Ayrı ayrı, formik asit, asetik asit ve propiyonik asit katkılı polipirol filmler kalem ucu grafit elektrot yüzeyine elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak kaplandı. Destek elektrolit olarak 0.1 M LiClO4 kullanıldığı ortamdan 0.1 M pirol monomeri kullanıldı. Kalem ucu grafit elektrot (KUGE)'un çalışma elektrotu olarak kullanıldığı sentez ortamında elektrotlar 50 mV/s tarama hızında -1.0 V ile 1.0 V potansiyel aralığında 10 voltametrik döngü alınarak üretildi (Şekil 1). Düşük karbon sayılı karboksilik asitlerin iletken polimerin morfolojisine ve enerji depolama özelliklerine etkisini incelemek amacıyla sentez ortamına 0.1 M derişimde olacak şekilde sırasıyla ve ayrı ayrı formik asit, asetik asit ve propiyonik asit katılarak aynı elektrokimyasal koşullarda elektrotlar üretildi. Süperkapasitör elektrot performansı testlerinin yapılmasında dönüşümlü voltametri (CV) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) kullanıldı. Elektrotların süperkapasitör performanlarının analizi yapılırken elektrolit olarak 0.5 M H2SO4 kullanılmıştır. Elektrotların morfolojilerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskubu (SEM) analizi yapılmıştır. Elektrotların CV ve GCD analizlerinden hesaplanan spesifik kapasitanslar için kullanılan eşitlikler sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$Cs = \frac{\oint_{V1}^{V2} I\,dV}{m \times v \times \Delta V}$$

burada Cs (F/g) spesifik kapasitanstır, $\oint_{V1}^{V2} I\,dV$ CV alanıdır, ΔV (V) potansiyel çalışma aralığı m (g) ise aktif madde miktarı ve v (mV/s) tarama hızıdır.

$$Cs = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$

burada I(A) şarj-deşarj akımı, Δt(s) deşarj süresi ve ΔV(V) potansiyel, m(g) aktif elektrot malzemesinin kütlesidir7.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Şekil 1a'de Polipirol'ün elektropolimerizasyonunu gösteren dönüşümlü voltamogram verilmiştir. Polipirol filmlerinin büyümesine ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım yoğunluğu döngü sayısı arttıkça artış gösterdi. Şekil 1b'de formik asit katkılı polipirol'e ait sentez voltamogramları gösterilmiştir. Sadece polipirol içeren elektrot'un sentez voltamogramına kıyasla formik asit katkısının etkisiyle oksidasyon akımında artış gözlenmiştir. Şekil 1 c'de asetik asit katkılı polipirol'e ait sentez voltamogramları gösterilmiştir. Formik asit katkısına benzer şekilde elde edilen voltamogramlarda pirol birimlerinin yükseltgenmesine ait pik akım yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Şekil 1 d'de ise propiyonik asit katkılı polipirol'e ait sentez voltamogramları gösterilmiştir. Propiyonik asit katkılı polipirol'e ait sentez voltamogramlarında hem indirgenme-yükseltgenme hem de polaron oluşturmak üzere yaklaşık 0.6 V'dan 1.0 V'a kadar devam eden pik akım yoğunluğunda sadece polipirol içeren elektrota göre artış gözlendi. Şekil 2' de a) PPy/KUGE, b) Formik Asit/PPy/KUGE, c) Asetik Asit/PPy/KUGE ve d) Propiyonik Asit/PPy/KUGE elektrotlarının SEM görüntüleri gösterilmiştir. PPy'nin bilindik morfolojisi gözlendi. Formik asit, asetik asit ve propiyonik asitin sentez ortamına ayrı ayrı ve belirlenen derişimde katılmasından sonra, özellikle asetik asit ve propiyonik asit katkılı polipirol filmlerinin yüzey morfolojisinin değiştiği gözlendi. Yüzeyde solucan benzeri yapıların görüntüsü, PPy'nin yüzey alanının genişlediğini gösterdi8.PPy/KUGE, Formik Asit/PPy/KUGE, Asetik Asit/PPy/KUGE ve Propiyonik Asit/PPy/KUGE elektrotlarının CV ve GCD analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 6 da gösterilmiştir. PPy'nin elektropolimerizasyon ortamına ayrı ayrı ilave edilen zayıf asitler olan formik asit, asetik asit ve propiyonik asit PPy'nin morfolojisine doğrudan etkide bulunmuşlardır. Pirol monomerleri ile zayıf asitler arasında meydana gelen moleküller arası etkileşimler sayesinde polimerin bilinen klasik morfolojisi enerji depolama özelliğinin geliştirecek şekilde değişmiştir. Şekil 6a'da propiyonik asit katkılı polipirol'ün 0.5 M H_2SO_4 içerisinde -0.6 V-+1.0 V potansiyel aralığında en yüksek CV alanına sahip olduğu gözlendi. Elektrotların +1.0 V ile -0.6 V arasında gerçekleştirilen GCD eğrilerine bakıldığında en uzun deşarj süresi yine propiyonik asit katkılı polipirol film kaplı kalem ucu grafit elektrotta elde edildiği gözlendi. Şekil 6 c de gösterilen grafikte elde edilen spesifik kapasitans değerleri gösterildi. Şekil 7 a) da Propiyonik Asit/PPy/KUGE elektrot'un -0.5 V ile +1.0 V potansiyel aralığında 5, 10, 25, 50 ve 100 mV/s tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar gösterildi. Şekil 7 b) de farklı tarama hızlarında kaydedilen CV alanlarından hesaplanan spesifik kapasitans değerlerine ait grafik gösterilmiştir. Şekil 7 c de Propiyonik Asit/PPy/KUGE elektrotun 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 mA/cm2 akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrileri gösterilmiştir. Şekil 7c'de farklı akım yoğunluklarında elde edilen spesifik kapasitans değerlerine ait grafik gösterildi. Buna göre 0.1 mA/cm2 akım yoğunluğunda 118 mF/cm2 spesifik kapasitans elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polipirol, Süperkapasitör, Enerji Depolama, Karboksilik Asit, Elektrot Malzemesi

Kaynakça

1. G. A. Snook, P. Kao and A. S. Best, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 1–12.

2. A. Afzal, F. A. Abuilaiwi, A. Habib, M. Awais, S. B. Waje and M. A. Atieh, *J. Power Sources*, 2017, **352**, 174–186.

3. M. B. Arvas, S. Yazar and Y. Sahin, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2022, **11**, 113006.

4. M. Vinitha and G. Velraj, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2022, **33**, 6627–6635.

5. B. Ok, M. Gencten, M. B. Arvas and Y. Sahin, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2022, **11**, 33004.

6. S. Yazar, M. B. Arvas and Y. Sahin, *Int. J. Energy Res.*, 2022, **46**, 8042–8060.

7. M. B. Arvas, S. Yazar and Y. Sahin, *Synth. Met.*, 2022, **285**, 117017.

8. S. Shivakumara and N. Munichandraiah, *J. Alloys Compd.*, 2019, **787**, 1044–1050.

9. C. Ma, L. Jiang, Y. Wang, F. Gang, N. Xu, T. Li, Z. Liu, Y. Chi, X. Wang, L. Zhao, Q. Feng and X. Sun, *Materials (Basel)*., 2019, **12**, 2491.

FARKLI ELEKTROLİT SİSTEMLERİNDE ELEKTROLİT-SÜLFÜR (E/S) ORANININ LİTYUM-SÜLFÜR BATARYA PERFORMANSINA ETKİSİNİ TAHMİN EDEN SIFIR- VE TEK-BOYUTLU ELEKTROKİMYASAL MODELLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Ayça Fırtın [1,*], Kağan Yüksel [1], Elena V. Karaseva [2], Elena V. Kuzmina [3], Vladimir S. Kolosnitsyn [4] & Damla Eroğlu Pala [1]

[1] Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
[2] Department of Electrochemical Energy Ufa Institute of Chemistry - Subdivision of The Ufa Federal Research Centre of The Russian Academy of Sciences (Uıc Ufrc Ras)
[3] Ufa Institute of Chemistry - Subdivision of The Ufa Federal Research Centre of The Russian Academy of Sciences (Uıc Ufrc Ras) Department of Electrochemical Energy
[4] Department of Electrochemical Energy, Ufa, Russia, 450054 Ufa Institute of Chemistry - Subdivision of The Ufa Federal Research Centre of The Russian Academy of Sciences (Uıc Ufrc Ras)
ayca.firtin@boun.edu.tr

Özet

Lityum-sülfür bataryalar, lityum-iyon bataryalara göre daha yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğuna sahip olmaları sebebiyle gelecekte kullanılabilecek alternatif şarj edilebilir bataryalar olarak görülmektedir. Fakat, bunun için aşılması gereken problemler vardır; Li-S bataryaların döngü ömrü kısadır çünkü katot içerisinde gerçekleşen kompleks reaksiyonlar sonucu oluşan polisülfit mekik mekanizmasından dolayı kapasite kaybı yaşanmaktadır. Bu sorunların üstesinden gelmek için bazı yöntemler geliştirilmektedir. Bu yöntemlerden biri batarya tasarımında büyük öneme ve etkiye sahip elektrolit tasarımıdır. Farklı elektrolit sistemleri için elektrolit-sülfür (E/S) oranının batarya performansına olan etkisini anlayabilmek geleceğin bataryaları olarak görünen lityum-sülfür bataryalarında karşılaşılan problemleri giderebilmek için önemli ölçüde yardımcı olacaktır. Deneysel çalışmaların yanı sıra geliştirilen elektrokimyasal modeller ile bunu gerçekleştirmek daha hızlı sonuç alınmasını sağlamaktadır. Bu sebeplerden ötürü, yürütülen çalışmanın amacı farklı elektrolit sistemleri için elektrolitin katot kinetiğine ve batarya performansına etkisini belirleyerek lityum-sülfür bataryalarının özgül enerjisini arttıracak yeni yöntemler geliştirilmesi için elektrokimyasal modeller geliştirmektir. Bu çalışma doğrultusunda daha basit olan sıfır boyutlu (0-D) ve daha karmaşık olan tek boyutlu (1-D) elektrokimyasal modeller seçilip geliştirilmiş ve iki model aracılığıyla önemli batarya tasarım parametrelerinin elektrokimyasal performansa olan etkisi incelenmiştir. E/S oranın etkisi incelenmeden önce geliştirilen modelin etkinliğini anlayabilmek için hesaplamalı algoritmalar ve Fortran Programlama dili kullanılarak gerekli parametreler üzerinden modellerin duyarlılık analizleri yapılmıştır.

Problem Durumu

Son zamanlarda gelişen teknolojiyle birlikte enerji ihtiyacı da artmaktadır. Buna bağlı olarak enerji depolama yöntemi olarak bataryalar üzerine olan çalışmalar hız kesmeden devam etmektedir. Günümüzde ticari olarak kullanılan lityum-iyon bataryaların yanı sıra henüz ticarileşememiş geleceğin şarj edilebilir pilleri olarak görülen lityum-sülfür (Li-S) bataryalara karşı yoğun çalışma ilgisi duyulmaktadır. Li-S bataryalar Li-iyon bataryalara göre daha fazla spesifik enerjiye ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Li-S pillerin enerji yoğunluğunun Li-iyon pillere göre beş kat daha fazla olacağı öngörülmektedir [1],[2]. Yüksek teorik enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, gelecekte elektrikli araçlar için umut vadeden batarya sistemi olarak görülmektedir. Ayrıca, katot aktif madde olarak kullanılan sülfürün doğada çok fazla bulunması ve çevre dostu olması nedeniyle artan emisyon sorununu azaltabileceği düşünülmektedir. Ancak tüm avantajlarının yanı sıra, Li-S bataryaların ticarileşip yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için öncelikle aşılması gereken bazı problemler vardır. Bu sorunların başında batarya içerisinde gerçekleşen karmaşık reaksiyonlar sonucu oluşan ve elektrolit içerisinde kolayca çözünen polisülfitlerin katot anot arasında gidip gelmesine bağlı oluşan polisülfit mekik mekanizması gelmektedir. Ayrıca, batarya içerisinde gerçekleşen çökelme reaksiyonları sonucu katot yüzeyine çöken S ve Li2S katot aktif yüzeyini pasif hale getirmekte olup deşarj ve şarj sırasında aktif madde kullanımını kısıtlamaktadır. Karasız yapıdaki lityum metalinin yüzeyinde dendirit denilen morfolojik değişiklikler oluşmakta ve bu da kullanılan lityum metalinin ve elektrolit miktarının azalmasına neden olmaktadır. [2],[3]. Bu sayılan sorunların tümü Li-S bataryaların hızlı kapasite kaybına uğramasına ve kısa döngü ömrü göstermesine neden olmaktadır. Li-S bataryalarda elektrolit tasarımı ve elektrolit-sülfür (E/S) oranı hem hücredeki reaksiyon ve polisülfid mekik mekanizmalarını hem de enerji yoğunluğunu belirlediğinden ötürü batarya performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Literatürde Li-S batarya performansını öngören elektrokimyasal modeller olmasına ragmen, bahsedilen kritik tasarım parametrelerinin batarya performansına etkisini çalışan modeller oldukça kısıtlıdır.

Yöntem

Gerekli literatür taramasından sonra, Li-S bataryalarında karşılaşılan sorunları çözebilmek için öncelikte batarya içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonları, batarya kinetiğini ve bunlara etki eden parametreleri anlamak gerektiği sonucuna varılmıştır.Önemli bir tasarım parametresi olan (E/S) oranının batarya kinetiğine ve performansına etkisini inceleyebilmek için boyutsuz (0-D) ve tek boyutlu (1-D) elektrokimyasal modeller geliştirilmiştir.Konsantrasyondan bağımsız ve zamana bağlı olan Zhang vd.2015 [4] modelinden yola çıkarak oluşturulan bu modelde, Zhang vd.modelinde dikkate alınmayan S8(s)'in çözünme reaksiyonun eklenmesiyle birlikte iki çözünme/çökelme reaksiyonu ve beş elektrokimyasal reaksiyon kullanılmıştır.E/S oranının batarya performansına etkisini inceleyebilmek için Zhang vd. modelinden farklı olarak aktif alan, karbon kütle fraksiyonu ve referans elektrolit fraksiyonuna bağlı olarak tanımlanmıştır. Kumaresan vd.[5] modelini yeni bir alan tanımı yaparak geliştiren Abdulkadiroğlu vd.[6] modeline 3 elektrokimyasal reaksiyon ekleyerek iki çözünme/çökelme reaksiyonu ve beş elektrokimyasal reaksiyon içeren, konsantrasyona ve zamana bağlı yeni bir 1-D model geliştirilmiştir.1-D modelinde de aktif alan tanımı 0-D modeldeki gibi tanımlanmıştır.0-D ve 1-D Modellerindeki reaksiyonlara göre denklemler elde edilmiş ve sırasıyla 22 ve 20 değişken elde

edilmiştir.Elde edilen denklemler lineer hale getirilip Newman ve Thomas-Alyea algoritması oluşturulmuştur.Çalışma boyunca bu algoritma Fortran Programlama dili kullanılarak çalıştırılmıştır.E/S oranının batarya performansına etkisini incelemeden önce, elde edilen modellerin etkinliğini anlayabilmek için Fortran kullanılarak gerekli parametreler üzerinden hassasiyet analizi yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan hassasiyet analizleri sonucu 0-D modelin Li2S ve S8 ‘in çökelme hız sabitine karşı duyarlı olduğu görülmüştür. Li2S çökelme hız sabitinin azalmasının elde edilen deşarj kapasite grafiğinde ikinci platoyu aşağı indirdiği görülmüştür. S8‘in çökelme hız sabiti ise hem ikinci platoyu hem de ilk platoyu etkilemektedir. Diğer bir parametre ise S8 ‘in çözünürlük denge sabitidir. S8 ‘in denge sabiti batarya kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu hassasiyet analizlerinden de anlaşılacağı üzere Zhang vd. modelinde dikkate alınmayan S8 ‘in çözünme reaksiyonu batarya kinetiğini ve performansını önemli oranda etkilemektedir. Bu sebeple geliştirilen 0-D modelde Zhang vd. modeline ek olarak eklenen S8(s)‘in çözünme reaksiyonu ile sülfür yükleme oranı karbon-sülfür (C/S) oranı ve elektrolit-sülfür oranını kontrol edebileceği öngörülmektedir. Bunun yanı sıra, elektrokimyasal aktif alanın karbon miktarına bağlı tanımlanmasının tasarım parametrelerinin katot kinetiğine etkisini yakalamak için faydalı olacağı düşünülmektedir. Nitekim, bu çalışmada geliştirilen sıfır-boyutlu modelle E/S oranının deşarj profiline etkisi başarıyla tahmin edilebilmiştir: artan E/S oranı batarya kapasitesini ve plato voltajlarını iyileştirmektedir.

1-D modele yapılan hassasiyet analizleri sonucunda yine S8‘in çökelme sabiti ve çözünürlük denge sabitinin deşarj kapasitesine önemli ölçüde etki ettiği görülmektedir. Ayrıca 0-D modelden farklı olarak model konsantrasyona da bağlı olduğu için ürünlerin difüzyon sabitleri göz önüne alındığında düşük difüzyon sabitlerinde kapasitenin büyük oranda azaldığı görülmüştür. Aynı zamanda, 0-D modelde olduğu gibi 1-D modelde de aktif alan tanımı yaparak E/S oranının katot kinetiğine olan etkisi kontrol edilebilmiştir. 1-D modelin daha karmaşık olması, parametrelerin hem zamana hem de boyuta bağlı olarak değişmesi sonucunda 1-D modelin 0-D modeline nazaran daha hassas olduğu görülmüştür. Bu sebeple, 1-D model ile E/S oranı gibi tasarım parametrelerinin Li-S batarya performansına olan etkisinin daha iyi modellenebildiği sonucuna varılmıştır.

Teşekkür,

Bu çalışma TÜBİTAK (Proje No: 220N164) ve RFBR (Proje No: 21-53-46005) tarafından desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lityum-Sülfür Bataryaları, Elektrolit-Sülfür Oranı, Elektrokimyasal Model

Kaynakça

[1] Cha, E., Patel, M., Bhoyate, S., Prasad, V., & Choi, W. (2020). Nanoengineering to achieve high efficiency practical lithium-sulfur batteries. In *Nanoscale Horizons* (Vol. 5, Issue 5, pp. 808–831). Royal Society of Chemistry.

[2] Emerce, N. B., & Eroglu, D. (2019). Effect of Electrolyte-to-Sulfur Ratio in the Cell on the Li-S Battery Performance. *Journal of The Electrochemical Society*, *166*(8), A1490–A1500.

[3] Eroglu, D., Zavadil, K. R., & Gallagher, K. G. (2015). Critical Link between Materials Chemistry and Cell-Level Design for High Energy Density and Low Cost Lithium-Sulfur Transportation Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, *162*(6), A982–A990.

[4] T. Zhang, M. Marinescu, L. O'Neill, M. Wild, and G. Offer, "Modeling the voltage loss mechanisms in lithium-sulfur cells: The importance of electrolyte resistance and precipitation kinetics," Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 17, no. 35, pp. 22581–22586, 2015.

[5] K. Kumaresan, Y. Mikhaylik, and R. E. White, "A Mathematical Model for a Lithium–Sulfur Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 8, p. A576, 2008.

[6] B. Abdulkadiroglu, H. Bektas, and D. Eroglu, "How to Model the Cathode Area in Lithium-Sulfur Batteries?," ChemElectroChem, vol. 9, no. 4, 2022.

ELEKTROLİT ÖZELLİKLERİNİN LİTYUM-SÜLFÜR BATARYA PERFORMANSINA ETKİSİNİN DENEYSEL KARAKTERİZASYONU

Kağan Yüksel [1,*], Ayça Fırtın [1], Elena V. Karaseva [2], Elena V. Kuzmina [3], Vladimir S. Kolosnitsyn [4] & Damla Eroğlu Pala [1]

[1] Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
[2] Department of Electrochemical Energy Ufa Institute of Chemistry - Subdivision of The Ufa Federal Research Centre of The Russian Academy of Sciences (Uıc Ufrc Ras)
[3] Ufa Institute of Chemistry - Subdivision of The Ufa Federal Research Centre of The Russian Academy of Sciences (Uıc Ufrc Ras) Department of Electrochemical Energy
[4] Department of Electrochemical Energy, Ufa, Russia, 450054 Ufa Institute of Chemistry - Subdivision of The Ufa Federal Research Centre of The Russian Academy of Sciences (Uıc Ufrc Ras)
kagan.yuksel@boun.edu.tr

Özet

Çözücü ve tuzdan oluşan elektrolit sisteminin kompleks katot kinetiği sonucu oluşan polisülfitler ile etkileşiminden dolayı, elektrolit tipi ve özellikleri lityum-sülfür (Li-S) bataryaların performansına ciddi şekilde etki etmektedir. Bu sebepten dolayı elektrolit sistemlerinin fizikokimyasal özelliklerinin, kompozisyonlarının ve içerisinde bulunan tuz ve çözücünün çeşidinin Li-S bataryanın elektrokimyasal performansına etkisinin detaylıca incelenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada çözücü olarak DOL:DME (hacimce 1:1), sülfolan ve triglim, tuz olarak ise $LiClO_4$, LiTFSI, LiTF ve $LiNO_3$ kullanılarak değişik özelliklerde elektrolit sistemleri oluşturulmuş ve Li-S pillerin performansına etkisi galvanostatik döngüleme ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi metotlarıyla incelenmiştir. Sülfolan çözücü ile en iyi kapasite korunumuna 1M $LiClO_4$ ve 0.1 M $LiNO_3$ tuzlarının birlikte kullanıldığı senaryo ile ulaşılmıştır. Triglim çözücüyle oluşturulan 1M LiTF veya 1M LiTFSI elektrolit sistemlerinin benzer karakteristik gösterdiği gözlenmiştir. Oluşturulan bütün elektrolit sistemleri içinde bütün döngülerde en düşük toplam rezistansa sahip olan elektrolit sistemi sülfolan 1M LiTFSI olurken en yüksek toplam rezistansa sahip sistemin sülfolan 1M LiTF olduğu gözlemlenmiştir.

Problem Durumu

Yüksek özgül enerjili elektrokimyasal depolama cihazlarının oluşturulması, mevcut elektrokimya mühendisliğinde kritik bir sorundur. Metalik lityum ve elementel sülfür elektrokimyasal sistemi, yüksek enerjili pillerin oluşturulması için potansiyel bir elektrokimyasal sistemdir. Li-S pillerin Li-iyon pillerden daha yüksek özgül enerjiye sahip olması beklenmektedir [1]. Ayrıca, sülfür doğada bol bulunan, toksik olmayan ve ucuz bir elementtir. Lityum metal anot, gözenekli bir ayırıcı ve organik elektrolitle doldurulmuş sülfür-karbon gözenekli katot, Li-S pillerin tipik bileşenleridir.[2]

Yüksek teorik özgül enerjinin, ucuz maliyetin ve çevre dostu olmanın bariz faydalarına rağmen, ticari olarak uygulanabilir Li-S bataryalar henüz oluşturulmamıştır. Birincil nedenlerden biri, pratik özgül enerjinin planlanandan daha düşük olmasıdır. Li-S pillerin düşük özgül enerjisi çoğunlukla, yüksek

derinlikte elektrokimyasal sülfür indirgemesi elde etmek için önemli miktarda elektrolit gerekliliğinden kaynaklanmaktadır [2-5].

Elektrolit tasarımının Li-S pilinin hem elektrokimyasal performansı hem de sistem düzeyindeki özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Elektrolit, sülfürün Li2S'ye indirgenmesinde açığa çıkan ara maddeler lityum polisülfitleri çözer. Sonuç olarak, elektrolit Li-S pillerde Li-iyon pillere göre çok daha geniş ve daha önemli bir işlev görür; elektrolit sisteminin özellikleri, Li-S pillerin özgül enerji, güç, enerji yoğunluğu, döngü ömrü, kapasite korunumu ve hız kapasitesi dahil olmak üzere en önemli özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Elektrolit, Li-S pillerde önemli bir rol oynamasına rağmen, elektrolit sistemlerinin doğasının ve bileşiminin sülfür ve lityum polisülfitlerin elektrokimyasal dönüşümlerinin düzenlilikleri üzerindeki etkisini sistematik olarak inceleyen oldukça az çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada, elektrolitin özellikleri farklı çözücü ve tuzlar için sistematik olarak değiştirilmiş ve elektrolitin Li-S pillerin elektrokimyasal performansına etkisi karakterize edilmiştir.

Yöntem

Katot hazırlamak için karbon siyahı (Super C65, MTI), aktif madde sülfür (Sigma Aldrich), polivinilidin florür (PVDF, MTI) bağlayıcı ve bu katıların solventi olarak 1-metil-2-pirolidon (NMP) kullanılmaktadır. Elektrolit sistemleri çözücü olarak DOL:DME(hacimce 1:1), sülfolan ve triglim, tuz olarak da LiTFSI, LiTF, $LiClO_4$ ve $LiNO_3$ kullanılarak hazırlanmıştır. Anot için 170 µm kalınlığında lityum folyo (MTI) kullanılmaktadır. Celgard (25 µm kalınlık, MTI), alüminyum folyo (Al folyo, 15 µm kalınlık, MTI) ve bakır folyo (Cu folyo, 25 µm kalınlık, MTI) sırasıyla separatör ve katot ve anot akım toplayıcıları olarak kullanılmaktadır. Katotlar kütlece % C:S:B; 30:60:10 olarak hazırlanmıştır ve S yükleme oranı 1.1-1.3mg/cm^2 olarak sabit tutulmuştur. Galvanostatik ölçümler batarya döngüleme cihazında yapılmaktadır. Galvanostatik deşarj ve EIS ölçümlerinde madeni para hücreleri kullanılmaktadır. Hazırlanan hücreler, tüm testlerden önce 16 saat OCV'de bekletilmektedir. Deşarj ve şarj testleri 1.5 V ve 2.8 V (Li/Li^+) voltaj aralığında C/10 akım yoğunluğunda gerçekleştirilmekte ve farklı elektrolitler için elde edilen deşarj/şarj profillerinden hücrenin deşarj kapasitesi döngü sayısına bağlı olarak ölçülmektedir. EIS testleri ise, Biologic SP150 potensiyostat/galvanostat cihazında deşarj derinliğine bağlı olarak gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal empedans ölçümleri 100 kHz ve 100 mHz aralığında, 10 mV sinyal genliğinde, yüksek frekanstan düşük frekansa doğru gerçekleştirilmektedir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Tuz çeşidinin sülfolan çözücüde etkisini gözlemlemek için çözücü olarak sülfolan içerisinde farklı tuzlar (1M LiTFSI, 1M LiTF, 1M $LiClO_4$ ve 0.1 M $LiNO_3$) çözülerek hazırlanan elektrolitler incelendiğinde, neredeyse tüm elektrolite sülfür (E/S) oranlarında en yüksek deşarj kapasitesine LiTFSI tuzu bazlı elektrolit sistemlerinde ulaşılmıştır.E/S=6 oranındaysa tuz çeşidinin kapasite korunumuna ve ilk deşarj kapasitesine etkisinin olmadığı gözlemlenirken diğer E/S oranlarında en iyi kapasite korunumunun başlangıç deşarj kapasitesinin daha düşük olmasına rağmen 1M $LiClO_4$ ve 0.1 M $LiNO_3$ tuzlarının beraber kullanılması sonucu elde edildiği görülmüştür.

Triglim (G3) bazlı elektrolitlerde tuzun etkisini incelemek için farklı tuzlar (1M LiTFSI, 1M LiTF) çözülerek hazırlanan elektrolitlerde ise E/S=23 ve E/S=16 oranlarında G3 solventinin yanında kullanılan tuz çeşidinin belirgin bir farklılığa sebep olmadığı anlaşılmaktadır.Bunun yanında, E/S=9 oranında LiTFSI tuzuyla hazırlanan elektrolit daha yüksek başlangıç kapasitesi göstermesine rağmen LiTF tuzu içeren elektrolit sisteminin kapasite korunumunda daha iyi sonuç verdiği gözlenmektedir. E/S=6 oranında ise tuz çeşidinden bağımsız olarak döngüleme performansının iyi olmadığı ve bu elektrolit miktarının stabil bir döngüleme için düşük kaldığı gözlenmiştir.

LiTFSI tuzunun farklı çözücülerle (G3, Sülfolan, DOL:DME(1:1)) oluşturduğu elektrolit sistemlerinin farklı E/S oranlarında döngüleme performansı ve deşarj kapasitesinin değişimine bakılmış ve bütün E/S oranlarında LiTFSI ve LiNO3 tuzlarının birlikte kullanılmasının en iyi kapasite korunumuna yol açtığı belirlenmiştir. E/S=6 oranı hariç LiTFSI tuzunun G3 veya sülfolan çözücüleriyle oluşturduğu elektrolit sistemlerin deşarj kapasitesinin döngü sayısıyla değişimi benzer bir trend göstermiştir.

LiTF tuzunun G3 ve sülfolan çözücüleriyle oluşturduğu elektrolit sistemleri tüm E/S oranlarında benzer bir eğilim göstermekle beraber, E/S=16 oranında G3 ile oluşturduğu elektrolit daha yüksek deşarj kapasitesi göstermiştir.Buna ek olarak, E/S=9 oranında G3 ile oluşturduğu elektrolitin kapasite korunumu acısından nispeten daha iyi olduğu söylenebilir.

Sülfolan çözücü içinde kullanılan LiClO4 tuzuna ek olarak $LiNO_3$ kullanılmasının E/S=23 ve E/S=16 oranlarında deşarj kapasitesini düşürmekle beraber kapasite korunumunu iyileştirdiği gözlenmiştir.Bunun yanında, E/S=9 oranında $LiNO_3$ tuzunun eklenmesi hem deşarj kapasitesini arttırmış hem de kapasite korunumu açısından sadece $LiClO_4$ tuzu kullanılmasına kıyasla iyileşme göstermiştir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri sonucu, sülfolan 1M LiTFSI ve G3 1M LiTFSI elektrolit sistemleri için elektrolit rezistansının döngü sayısıyla değişiminin çok az olduğu bulunmuştur. En yüksek elektrolit rezistansına sülfolan 1M $LiClO_4$ ve G3 LiTF elektrolitleri için 5. deşarj sonunda ulaşırken, sülfolan 1M LiTF için 1. deşarj sonunda ulaşılmıştır.Sülfolan 1M LiTF elektrolitinin toplam rezistansı bütün döngü sayılarında diğer elektrolit sistemlerinin rezistansından fazladır. Bunun yanında sülfolan 1M LiTFSI elektrolit sisteminin bütün döngü sayılarında en düşük toplam rezistansa sahip olduğu görülmüştür.

Teşekkür: Bu çalışma TÜBİTAK (Proje No: 220N164) ve RFBR (Proje No: 21-53-46005) tarafından desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: lithium-sulfur battery, electrolyte design, electrochemical performance, electrolyte properties

Kaynakça

1. Rosenman, A., Markevich, E., Salitra, G., Aurbach, D., Garsuch, A. and Chesneau, F.F., 2015. Review on Li-sulfur battery systems: An integral perspective. *Advanced Energy Materials*, *5*(16), p.1500212.
2. Eroglu, D., Zavadil, K.R. and Gallagher, K.G., 2015. Critical link between materials chemistry and cell-level design for high energy density and low cost lithium-sulfur transportation battery. *Journal of The Electrochemical Society*, *162*(6), p.A982.
3. Erisen, N., Emerce, N.B., Erensoy, S.C. and Eroglu, D., 2018. Modeling the effect of key cathode design parameters on the electrochemical performance of a lithium-sulfur battery. *International Journal of Energy Research*, *42*(8), pp.2631-2642.
4. Kilic, A., Odabaşı, Ç., Yildirim, R. and Eroglu, D., 2020. Assessment of critical materials and cell design factors for high performance lithium-sulfur batteries using machine learning. *Chemical Engineering Journal*, *390*, p.124117.
5. Kolosnitsyn, V.S., Karaseva, E.V., Kuzmina, E.V. and Ivanov, A.L., 2016. Reasons for the Effect of the Amount of Electrolyte on the Performance of Lithium–Sulfur Cells. *Russian Journal of Electrochemistry*, *52*(3), pp.273-282.

PEM YAKIT PİLLERİNDE KULLANILMAK ÜZERE LUDOX KATKILI SPEEK-PVA KARIŞIM MEMBRANLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Yavuz Yağızatlı [1,*], Berdan Ulaş [2], Alpay Şahin [1] & Irfan Ar [1]

[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
[2] Maden Mühendisliği Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
yavuzyagizatli@gazi.edu.tr

Özet

Teknolojinin gelişmesi ve nüfus artışıyla birlikte enerjiye olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla büyük oranda kömür, doğalgaz ve petrol gibi fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Bu fosil yakıtların çevreye ve insan sağlığına olan zararlarının yanı sıra rezervlerinin yakın gelecekte tükenecek olması sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle dünyanın birçok ülkesi yenilenebilir enerji teknolojilerine yönelmektedir. Yenilenebilir enerji teknolojileri arasında yakıt pilleri, yüksek verimlilik, yüksek yoğunluk ve düşük emisyon gibi özellikleriyle dikkat çekmektedir. Proton değişim membranlı yakıt pilleri (PEMFC) yakıt pili türleri arasında en umut vadeden türdür. PEMFC'de kullanılan katı elektrolit yakıt pilinin kalbi olarak nitelendirilmektedir. PEMFC'de yaygın olarak elektrolit katmanında Nafion membran kullanılmaktadır ancak özellikle yüksek maaliyet, yüksek yakıt geçirgenliği ve yüksek sıcaklıklarda düşen performans gibi dezavantajları nedeniyle Nafion'un yerine alternatif membran arayışları devam etmektedir. Bu çalışmada, Nafion'a alternatif olabilecek Ludox katkılı SPEEK-PVA karışım membranları sentezlenmiş ve yakıt piline yönelik karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Membranlar çözelti döküm yöntemiyle sentezlenmiş olup, üç farklı oranda (kütlece %1, %5 ve %10) Ludox katkısı membran matrisine ilave edilmiştir. Sentezlenen membranlar, su tutma kapasitesi, şişme, boyut değişimi, iyon değişim kapasitesi, mekanik analiz, empedans analizi, hidrolitik dayanım, oksidatif dayanım ve FTIR analizi ile karakterize edilmiştir.

Problem Durumu

Enerji üretiminde yenilenemeyen enerji kaynaklarının kullanılması, ülkelerin enerji konusunda arz-talep ilişkilerini karşılayamamakta ve ülkeleri dışa bağımlı hale getirmektedir. Bunun yanı sıra kullanılan bu kaynakların rezervlerinin yakın gelecekte tükenecek olması ve küresel ısınmaya olumsuz etkileri bakımından yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması önem arz etmektedir. Fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılabilecek bir yakıtın yüksek ısıl değere sahip olması, çevreyle uyumlu olması, farklı enerji dönüştürücülerde kullanılabilmesi, ekonomik olması ve zehirli olmaması gibi temel karakteristik özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bu bakımdan hidrojen önemli niteliklere sahip ve sınırsız olarak tanımlanabilecek bir alternatiftir. Hidrojen bir enerji kaynağı değil enerji taşıyıcısıdır [1]. Petrol yakıtlarına göre daha verimli bir yakıt olan hidrojen dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojilerin başında gelmektedir. Yakıt pili teknolojisi hidrojen dönüşüm sistemleri içerisinde en umut vaat edici seçenek olarak

görülmektedir. Yakıt pilleri genel olarak yakıtların kimyasal tepkimesini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren statik enerji dönüşüm cihazlarıdır [2]. Yakıt pillerinin yüksek verimlilik ve düşük emisyonları nedeniyle temiz enerji teknolojisinde devrim yapacağı düşünülmektedir. Farklı yakıt pili tipleri arasından PEMFC yüksek güç yoğunluğu, düşük çalışma sıcaklığı, yüksek başlangıç hızı, sistemdeki değişikliklere hızlı tepki verebilmesi, şoklara ve titreşime dayanıklılığı nedeniyle en umut vaat edici yakıt pili olarak görülmektedir [3]. PEMFC'de kullanılan membranlar yakıt pilinin kalbi olarak adlandırılmaktadır [4, 5]. Yakıt pilinde kullanılan membranlar yüksek proton iletkenliği, düşük yakıt geçişi, termal/kimyasal stabilite, yüksek mekanik dayanım ve düşük maliyet gibi özelliklere sahip olmalıdır [6,7]. En çok tercih edilen ise yüksek proton iletkenliği, iyi kimyasal ve mekanik kararlılığı nedeniyle Nafion'dur [8]. Ancak düşük su tutma kapasitesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen su kaybına bağlı olarak proton iletkenliğinin ve pil performansının düşmesi, yüksek maliyet ve yüksek yakıt geçirgenliği gibi sorunlar nedeniyle Nafion'a alternatif olacak membran arayışı sürmektedir. Bu çalışmada, ticari olarak kullanılan Nafion yerine alternatif olabilecek Ludox katkılı SPEEK-PVA membranları sentezlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Yöntem

Çalışmada Ludox katkılı SPEEK/PVA karışım membralarının sentezlenmesine ve karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Bu karar doğrultusunda çalışmanın ilk aşamasında PEEK sülfonasyonu gerçekleştirilerek SPEEK polimeri sentezlenmiştir. Daha sonra kütlece %90 SPEEK ve %10 PVA polimerinden oluşan karışım membranı hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım membranına su tutma kapasitesi, şişme, boyut değişimi, iyon değişim kapasitesi, mekanik analiz, empedans analizi, hidrolitik dayanım, oksidatif dayanım ve FTIR analizi testleri uygulanarak özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında üç farklı kütlesel oranda (kütlece %1, %5 ve %10) Ludox katkılı SPEEK-PVA membranları hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membranlarının yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Bruker Vertex marka FTIR spektrofotometre cihazında 400-4000 cm-1 dalga sayıları aralığında FTIR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Membranların su tutma kapasiteleri hassas terazide yapılmış, kalınlıkları SHEEN marka kalınlık ölçerle ve boyutları dijital kumpasla ölçülmüştür. İyon değişim kapasite değerleri, basit titrasyon yöntemiyle Shott TA500 plus marka ve model, 0,01 mL hassasiyetli, bilgisayar kontrollü titrasyon cihazı kullanılarak yapılmıştır. Mekanik analizler, Shimadzu marka mekanik analizör yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Empedans analizi membranların proton iletkenliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılmış ve sentezlenen membranların proton iletkenlikleri 4 problu teknik yardımıyla ölçülmüştür. Ölçümler CH600 marka potansiyostat cihaz yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Membranın kullanım ömrünü belirlemek amacıyla gerçekleştirilen hidrolitik ve oksidatif dayanım testlerinde ise hazırlanan çözeltilerde membranların kütle kayıpları ölçülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

SPEEK membranın yakıt pili çalışma koşullarında uzun ömürlü ve dayanıklı olduğu bilinmektedir. SPEEK membranın proton iletkenliğinin sülfonasyon derecesine bağlı olduğu, yüksek sülfonasyon derecelerinde ticari Nafion membrandan daha yüksek proton iletkenliğine sahip olduğu literatürde rapor edilmiştir. Ancak sülfonasyon derecesinin artmasına bağlı olarak membranın mekanik özelliklerinde

bozulmalar gözlemlenmektedir. PVA ise iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip alternatif bir membran türüdür. Yapısındaki OH- gruplarının varlığı kolayca modifiye edilebilmesini sağlamaktadır. PVA'nın yapısında karboksilik (-COOH) veya sulfonik asit (-SO_3H) grupları gibi yük taşıyan fonksiyonel gruplar olmadığından düşük proton iletkenliğine sahiptir. Proton iletkenlik değerlerinin düşük olması ve suda kolayca çözünebilmesinden dolayı tek başına membran olarak kullanılması mümkün olmayan PVA, yüksek hidrofilik doğası, iyi film oluşturma özelliği, mükemmel kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle genellikle karışım membranlarında kullanılmaktadır. Bu nedenlerden dolayı SPEEK ve PVA'nın iyi bir sinerj oluşturacağı düşünülmektedir. Mekanik özelliklerin PVA ile iyileşmesi beklenirken, SPEEK'in ise güçlü bir proton iletimi sağlayacağı düşünülmektedir. Karışım membran oluşumu sonucunda membran matrisindeki birim başına düşen aktif grupların azalması sonucu saf SPEEK membranına göre proton iletkenliğin bir miktar düşmesi beklenmektedir. Ludox katkısıyla birlikte ise proton iletkenliğin artacağı öngörülmektedir. Çünkü Ludox koloidal bir silika ürünüdür ve yüksek su tutma özelliğine sahiptir. Membranların yakıt pili içerisindeki proton iletimi su molekülleri yardımıyla gerçekleşmektedir. Yüksek su tutma kapasitesine sahip olan membranların yeni proton iletim kanalları oluşturarak daha yüksek proton iletkenliğine sahip olması beklenmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı Ludox katkılı SPEEK-PVA karışım membranlarının iyi bir sinerji oluşturacağı ve Nafion yerine alternatif bir membran olabileceği düşünülmektedir.

Çalışmanın başında, hazırlanan membranların sentez başarısının belirlenmesi amacıyla FTIR analizleri kullanılmıştır. Gerçekleştirilen FTIR analizleri sonucu hem Ludox hem de SPEEK ve PVA'nın ana pikleri spektrumda gözlemlenmiş ve yapının başarılı bir şekilde oluşturulduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ludox katkısıyla birlikte membranların iyon değişim kapasitelerinde artış olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PEMFC, SPEEK, PVA, membran, LUDOX

Kaynakça

[1] Özcan B. Sürdürülebilir Kalkinma ve Hidrojen Enerjisi. Humanities Sciences. 2008;3:152-60.

[2] Steele BC, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies. Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group: World Scientific; 2011. p. 224-31.

[3] Özgür T, Yakaryılmaz AC. A review: exergy analysis of PEM and PEM fuel cell based CHP systems. International Journal of Hydrogen Energy. 2018;43:17993-8000.

[4] Sahin A. The development of Speek/Pva/Teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells. Electrochimica Acta. 2018;271:127-36.

[5] Baroutaji A, Carton J, Sajjia M, Olabi A-G. Materials in PEM fuel cells. Reference module in materials science and materials engineering. 2016:1-11.

[6] Peighambardoust SJ, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. International journal of hydrogen energy. 2010;35:9349-84.

[7] Zaidi SJ. Research trends in polymer electrolyte membranes for PEMFC. Polymer membranes for fuel cells: Springer; 2009. p. 7-25.

[8] Zhao N, Xie Z, Shi Z. Understanding of Nafion Membrane Additive Behaviors in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Conditioning. Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage. 2019;16:011011.

YAPAY ÖĞRENME YÖNTEMLERİYLE KARBONDİOKSİTİN PEROVSKİT FOTOKATALİZÖRLERİ ÜZERİNDE İNDİRGENMESİNİN ANALİZİ

Irem Gülçin Zırhlıoğlu* & Ramazan Yıldırım

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
irem.zirhlioglu@gmail.com

Özet

Son yıllarda, endüstriyel üretimin ve fosil yakıt kullanımının artışıyla, atmosferdeki karbondioksit miktarı artmış ve sürdürülebilir bir dünya için tehdit haline gelmiştir. Bir yandan temiz enerji teknolojileri geliştirilirken bir yandan da üretilen karbondioksitin çevreci bir yaklaşımla az zararlı (hatta yararlı) kimyasallara dönüştürme çabaları artmıştır. Bu amaçla en yaygın çalışılan çözümlerden biri karbondioksitin güneş enerjisi yardımıyla fotokatalitik olarak indirgenmesidir. Bu çalışmada karbondioksitin perovskit bazlı yarı iletkenler üzerinde yapılan fotokatalitik indirgeme çalışmalarından elde edilen deneysel verilerin yapay öğrenme yöntemleriyle analizi yapılmıştır. 62 makaleden alınan 309 veri, 29 tanımlayıcı özellik ile birlikte toplanmış, gaz ve sıvı fazdaki çalışmalar ayrı olarak modellenmiştir. Çalışmada, lineer regresyon, karar ağacı (decision tree), rassal orman (random forest) , gredyan artırma regresyonu (gradient boosting) ve birliktelik kural çıkarımı (association rule mining) modelleri kullanılarak toplam ürün miktarı tahmin edilmeye çalışılmıştır. Lineer regresyon, makalelerde verilmeyen bant aralığı değerlerini, verilen bilgilerden tahmin etmek için kullanılmış ve bu modelde R2 değeri 0.75 elde edilmiştir; tahmin edilen değerler veri setine eklenerek literatürden alınanlarla ürün üretim hızının tahmininde kullanılmıştır. Karar ağacı modeli, sıvı faz toplam ürün üretim seviyesini (düşük, orta, yüksek) test verileri için % 84 kesinlikle (eğitim seti için %87) tahmin edilebilirken, bu oran gaz fazında %76 (eğitim seti için %89) olarak gerçekleşmiştir.

Problem Durumu

Dünya nüfusunun ve tüketimin artmasıyla fosil yakıtların kullanımını ve endüstriyel üretim son yıllarda üstel bir artış göstermektedir. Bu artış karbondoksit dahil birçok zararlı gazın artmasına neden olmuştur. İklim krizleri, buzulların erimesi, asit yağmurları gibi yaşama zarar veren olaylar sürekli artmaktadır (Sun et al., 2018; Zeng et al., 2018). Bu tehditlere karşı, yeni enerji üretim teknolojileri geliştirilirken, zararlı atıkların azaltılması veya ortadan kaldırılmasına yönelik çevreci çözümler üzerinde de çalışılmaktadır (Kumar et al., 2020). Karbondioksitin güneş enerjisi kullanılarak fotokatalitik indirgenmesi bu arayışlara yönelik olarak son zamanlarda yaygın olarak çalışılan konulardan biridir. Böylece karbondioksitin güneş ışını yardımıyla zararsız ve yeniden kullanılabilir ürünlere dönüştürülmesi amaçlanmaktadır. (Ran et al., 2018; Sun et al., 2018). Perovskitler, özellikleri, çeşitlilikleri ve kolay modifiye edilebilir olmaları sebebiyle yaygın olarak çalışılmaktadır. Band aralığının uygunluğu sebebiyle bu malzemeler karbondioksitin fotokatalitik indirgenmesinde de kullanılmaktadır (Huang et al., 2016). Ancak hem deneysel faktörlerin hem de perovskit özelliklerin

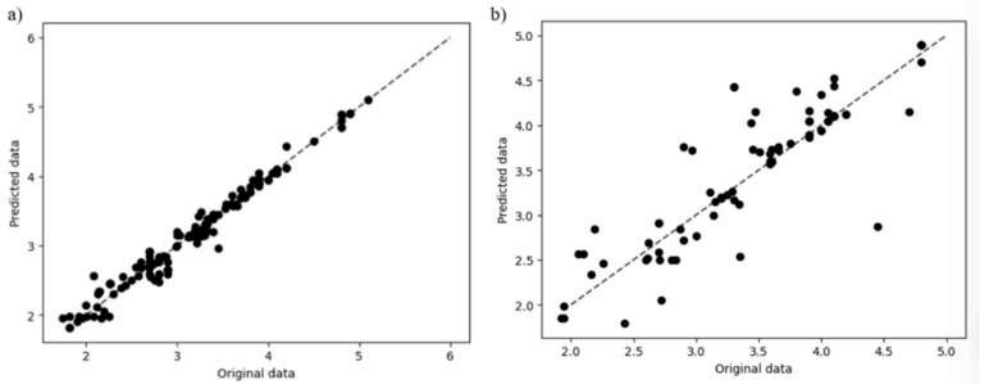
çeşitliliği sebebiyle en doğru koşulların belirlenmesi için çok deney yapılması gerektiğinden çalışmalar masraflı ve zaman alıcı olmaktadır. Öte yandan literatürde konuyla ilgili pek çok deneysel sonuç mevcuttur; bu sonuçları içeren kapsamlı bir veri seti oluşturarak yapay öğrenme modelleri geliştirmek ve pek çok özelliği önceden belirlemek mümkündür. Böylece deneysel çalışmalar, daha umut verici koşullara yönlendirilebilecek ve etkinlikleri artırılabilecektir.

Yöntem

Bu çalışmada, perovskit fotokatalizörler üzerinde karbondioksit indirgenmesiyle ilgili basılmış 62 makaleden 309 veri noktası ile kullanılan fotokatalizör ve reaksiyon koşullarına özgü 29 tanımlayıcı değişkenden oluşan bir veri seti hazırlanmıştır. Veri seti reaksiyonun gerçekleştiği faza göre gaz ve sıvı olmak üzere ikiye ayrılmış, her faz için toplam ürün üretim hızı modellenmiştir ki ürünlerin üretim hızının artması daha fazla karbondioksition indirgendiğini göstermektedir. Veriler, yapay öğrenme modellerine girmeden önce ön analizden geçirilmiş, temizlenmiş, boşluklar uygun hesaplamalarla doldurulmuş ve birimler eşitlenmiştir. Pyton ortamında yazlın lineer regresyon modeli ile verilmeyen bant aralıkları verilenler yardımıyla belirlenmiş ve veri setine eklenerek literatürden elde edilenlerle birlikte toplam ürün üretim hızını tahmin etmek için kullanılmıştır. Karar ağacı modeli, R programlama ortamında, *rpart* (Package "Rpart," 2022) ve *rattle* (Rattle in R, 2022) kütüphaneleri kullanarak oluşturulmuştur; benzer şekilde rassal orman, *randomForest* (Breiman, 2001) kütüphanesi kullanarak modellenmiştir. Her iki modelde de kategorik ve numerik değişkenler birlikte kullanılmış, en etkili değişkenler belirlenmiştir. Gradyan arttırma regresyon yönteminde ise kategorik veriler 1-0 yöntemi ile numerik değişkene dönüştürülerek kullanılmıştır; bu yöntem için R ortamında *xgboost* (Chen & Guestrin, 2023) kütüphanesinden yararlanılmıştır. Birliktelik kural çıkarımı modeli, girdiler ile çıktı arasındaki bağlantıları öğrenmek üzere R dilinde *arules* (Hahsler et al., 2023) kütüphanesi kullanılarak yazılmıştır.

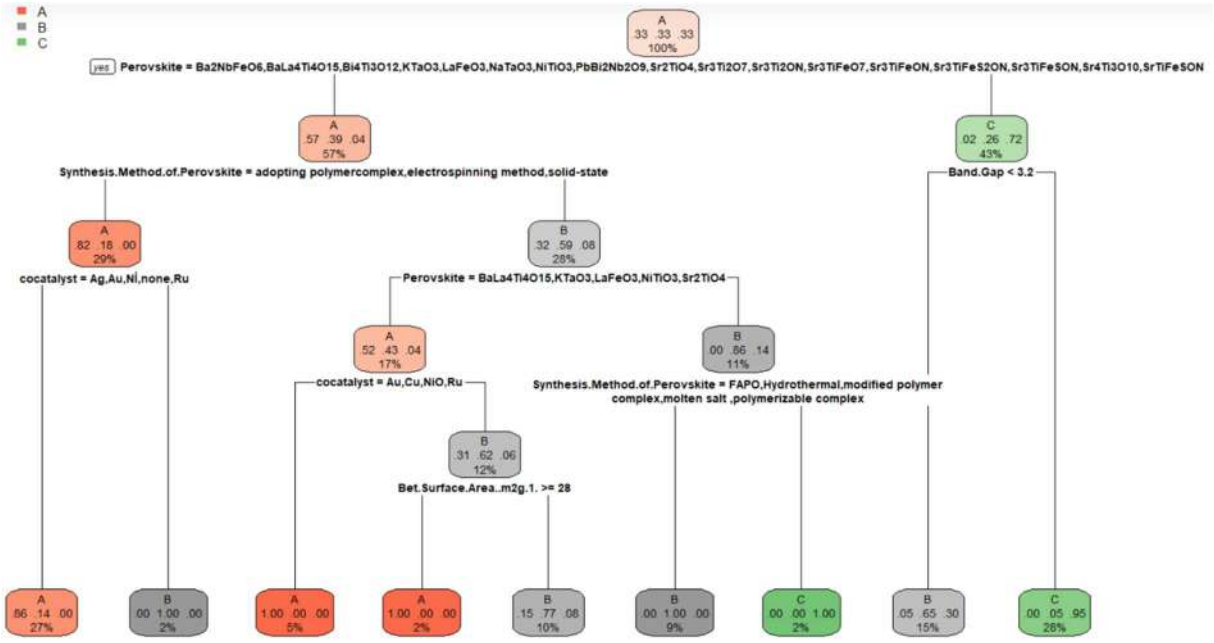
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Lineer regresyon kullanılarak, makalelerden elde edilemeyen 17 veri tahmin edilmiştir. Parametreleri belirlemek (modeli eğitmek) için kullanılan eğitim seti ve test için ayrılan set için tahmin sonuçları Şekil 1'de görülmektedir. R2 değeri eğitim ve test seti için sırasıyla 0.97 ve 0.75 olarak bulunmuştur.



Şekil 1. Orijinal bant aralığı ve tahmin edilen bant aralığı a) eğitim seti b) test seti

Sekil 2'de toplam sıvı fazın ürün üretimi için geliştirilmiş karar ağacı verilirken, Tablo 1'de o modele özgü kesinlik, hassasiyet ve duyarlılık sonuçları görülmektedir. Sıvı faz için geliştirilen modelin test verisi için gösterdiği kesinlik daha fazladır; test verisindeki noktalar için ürün üretim hızının hangi seviyede olacağı (düşük, orta ve yüksek gaz üretimi), %84'lük bir kesinlikle belirlenebilirken, gaz fazında bu oran %76 olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. Sıvı faz veri seti için karar ağacı

Tablo 1. Karar ağacında sıvı fazı için kesinlik, hassasiyet ve duyarlılık değerleri

	Kesinlik	**Hassasiyet**	**Duyarlılık**
Eğitim seti	0.8889	Class A: 0.8333	Class A: 0.9091
		Class B: 0.9032	Class B: 0.8485
		Class C: 0.9375	Class C: 0.9091
Test seti	0.7647	Class A: 0.7000	Class A: 0.7778
		Class B: 0.8889	Class B: 0.5714
		Class C: 0.7333	Class C:1.000

Tablo 2'de ise rassal orman ve gredyan arttırma regresyon modellerinin R2 sonuçlarını görülmektedir. Gredyan arttırma modeli her iki model için daha iyi sonuç vermiştir. Rassal orman kendi içinde yakın sonuçlar gösterse de gaz fazda sonuçlar daha iyidir. Gredyan arttırma modelinde ise sıvı faz daha yüksek kesinlik sonuçları vermiştir. Sıvı fazda rassal orman ve gradyan orman arasında test seti üzerinde büyük bir farklılık gözlemlerken, gaz fazında sonuçlar oldukça yakındır.

Tablo 2. Rassal orman ve gradyan arttıran modellerinin test ve eğitim sonucu

		Rassal orman	**Gredyan Arttırma**
Sıvı faz	**Eğitim seti**	0.77	0.94
	Test seti	0.49	0.79
Gaz faz	**Eğitim seti**	0.77	0.95
	Test seti	0.64	0.65

Anahtar Kelimeler: yapay öğrenme, karbondioksitin fotokatalitik indirgenmesi, perovskit

Kaynakça

Breiman, L. (2001). Random forests. *Machine Learning*, *45*(1), 5–32.

Chen, T., & Guestrin, C. (2023). Extreme Gradient Boosting [R package xgboost version 1.7.5.1]. *Proceedings of the ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, 785–794.

Hahsler, M., Grün, B., & Hornik, K. (2023). Mining Association Rules and Frequent Itemsets [R package arules version 1.7-6]. *Journal of Statistical Software*, *14*.

Huang, C., Li, Z., & Zou, Z. (2016). A perspective on perovskite oxide semiconductor catalysts for gas phase photoreduction of carbon dioxide. *MRS COMMUNICATIONS*, *6*(3), 216–225.

Kumar, A., Kumar, A., & Krishnan, V. (2020). Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis. *ACS Catalysis*, *10*(17), 10253–10315.

Package "rpart." (2022). https://cran.r-project.org/package=rpart

Ran, J., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2018). Cocatalysts in Semiconductor-based Photocatalytic CO2 Reduction: Achievements, Challenges, and Opportunities. *Advanced Materials*, *30*(7), 1704649.

rattle: Graphical User Interface for Data Science in R. Comprehensive R Archive Network (CRAN). https://CRAN.R-project.org/package=rattle

Sun, Z., Wang, H., Wu, Z., & Wang, L. (2018). g-C3N4 based composite photocatalysts for photocatalytic CO2 reduction. *Catalysis Today*, *300*, 160–172.

Zeng, S., Kar, P., Thakur, U. K., & Shankar, K. (2018). A review on photocatalytic CO2 reduction using perovskite oxide nanomaterials. *Nanotechnology*, *29*.

PROPİYONİK ASİTİN OKSİDATİF SU BUHARI REFORMLAMA PROSESİNİN GIBBS SERBEST ENERJİ MİNİMİZASYON YÖNTEMİ İLE TERMODİNAMİK ANALİZİ

Aybüge Pelin Öztürk [1], Melek Tüter [1] & Şeyma Özkara-Aydınoğlu [2,*]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Beykent Üniversitesi
seyma.aydinoglu@gmail.com

Özet

Bu çalışmada amaç, biyokütlenin pirolizi sonucunda üretilen biyoyağın model bileşeni olarak seçilen propiyonik asitten sentez gazı ve H_2 üretimi için sıcaklık, basınç, besleme akımının molar bileşimi gibi proses koşullarının ürün dağılımına etkisini araştırmaktır. Bu amaçla oksidatif su buharı reformlama prosesinin 200-1000°C sıcaklık aralığında ve farklı besleme akımı molar bileşimlerinde termodinamik analizleri gerçekleştirilmiştir. Dengedeki ürünlerin kompozisyonları Gibbs serbest enerjisi minimizasyonu metodu ile Aspen Plus V8.8 simülasyon programını kullanarak tespit edilmiştir. Tüm analiz koşullarında propiyonik asit tamamen tükenmiştir. Gaz ürün olarak CO, CO_2, CH_4 ve H_2 ve katı ürün olarak kok oluşumu gözlemlenmiştir. Propiyonik asidin 1000°C sıcaklık, 1 bar basınç altında $C_3H_6O_2/H_2O/O_2$=1.0/1.0/0.5 besleme akımına sahip oksidatif su buharı reformlama prosesinde H2 verimi %83.20 ve CO verimi %89.03 olarak hesaplanmıştır. Simulasyon sonuçlarına göre besleme akımına O2 ilavesi ile tepkimenin enerji ihtiyacını önemli derecede azaltmıştır. Prosesin enerji ihtiyacı incelendiğinde; en uygun proses koşullarının 800 °C ve 1 bar basınç altında $C_3H_6O_2/H_2O/O_2$=1/1/3 besleme akımı oranları olduğu tespit edilmiştir. Ürün dağılımının sıcaklık, basınç, besleme akımı bileşimi ve reformlama prosesinin çeşidine göre değiştirilebileceği tespit edilmiştir.

Problem Durumu

Dünya nüfusunun hızla artması ve yaygınlaşan endüstrileşme nedeniyle, küresel enerji tüketimi artış göstermektedir. Şu anda dünya genelinde tüketilen günlük enerjinin büyük bir kısmı fosil yakıt kaynaklarından gelmektedir. Enerji ihtiyacının fosil yakıtların kullanımı ile karşılanması sera gazı emisyonu artışlarına ve dolayısıyla küresel ısınma, iklim değişiklikleri, gibi problemleri beraberinde getirmektedir. Küresel ısınma ile ilişkili endişeler, fosil yakıtların alternatif yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarıyla değiştirilmesini teşvik etmektedir. Hidrojen, fosil yakıtların alternatifi olarak umut vadeden bir yakıttır. Son yıllarda biyokütle kaynaklı biyoyağlardan buhar reformlama yöntemiyle hidrojen üretimi, ekonomik ve çevre dostu işlemlerden biri olarak büyük ilgi görmüştür.

Biyoyağ, alkol, fenol, karboksilik asitler, esterler, aldehitler ve ketonlar gibi oksijenli bileşiklerden oluşan şeklindeki bir karışımdır. Yüksek viskozite ve asiditeye sahip olan biyoyağın doğrudan kullanılması zordur. Bu nedenle; biyoyağın buhar reformlama yöntemiyle hidrojen üretimi için kullanılması son dönemlerde önem kazanmıştır. Buhar reformlamanın başlıca kısıtları, katalizörün hızlı

deaktivasyonu ve reaksiyonun endotermik olmasıdır. Biyoyağın su buharı işlemi ile ilgili bu zorlukların üstesinden gelmek için oksidatif buhar reformlama önerilmiştir. Aslında, oksijenin birlikte verilmesi, reformlama işleminde nötr bir enerji dengesine ulaşılmasını sağlamakla kalmaz, aynı zamanda koklaşmaya bağlı katalizör deaktivasyonunun azalmasını teşvik eder.

Propiyonik asit biyoyağın temel bileşenlerindendir. Propiyonik asidin karbon/hidrojen/oksijen kütle oranı biyoyağın karbon/hidrojen/oksijen kütle oranına oldukça yakın olduğu için, bu çalışmada propiyonik asit biyoyağı temsil eden model bileşen olarak seçilmiştir.

Bu çalışmasının amacı biyoyağın model bileşeni olarak seçilen propiyonik asitten hidrojen gazı elde edebilmek için en uygun proses ve proses koşullarının bulunmasıdır. Bu kapsamda, propiyonik asidin oksidatif su buharı reformlama prosesi farklı sıcaklık ve basınç koşullarında Aspen Plus V8.8 programı ile simule edilmiştir. Termodinamik denge hesaplamaları Gibbs serbest enerji minimizasyon metodu ile yapılmış ve bu amaç için RGibbs reaktörü kullanılmıştır. Farklı proses ve proses koşullarının ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Maksimum ürün verimi, minimum yan reaksiyon ürünlerinin elde edildiği optimum çalışma koşulları ve en uygun proses seçilmiştir.

Yöntem

Termodinamik denge hesaplamaları Aspen Plus V8.8 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Simülasyon programının RGibbs birimi işlem modeli, tepkime mekanizmasından bağımsız olarak reaksiyon sistemindeki türlerin Gibbs serbest enerjisini en aza indirerek reaktan ve ürün dağılımını hesaplamak için kullanılmıştır. Peng-Robinson eşitliği, sıcaklık ve basınç açısından en geniş uygulama aralığına ve en büyük ikili etkileşim parametre veritabanına sahip olması nedeniyle fugasite hesaplamalarında tercih edilmiştir [54]. Minimizasyon hesaplamaları, belirli sıcaklık ve basınçta denge kompozisyonlarını elde etmek için uygun miktarda reaktanve ürün türlerinin tanımlanmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Propiyonik asidin oksidatif su buharı reformlama reaksiyonunun simülasyonunda bileşen olarak $C_3H_6O_2$, H_2O, O_2, H_2, CO, CO_2, C (kok), CH_4 hesaba katılmıştır.

Tablo 1'de sabit su buharı besleme akımı bileşiminde propiyonik asidin oksidatif su buharı reformlama reaksiyonu için giriş akımı kompozisyonları verilmiştir.

Tablo 1: Propiyonik asidin oksidatif su buharı reformlama prosesi besleme akımı molar bileşimi

Bileşenler	**Besleme akımı mol sayısı**						
C_3H6O_2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
H_2O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
O_2	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

Denge kompozisyonları, dönüşümler ve seçicilikler aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır.

$$reaktan\ dönüşümü\ (\%) = \frac{tükenen\ reaktan\ miktarı}{giren\ reaktan\ miktarı} \times 100$$

$$i\ bileşeni\ seçiciliği\ (\%) = \frac{üretilen\ i\ bileşeni\ miktarı}{3 \times tüketilen\ propiyonik\ asit\ miktarı} \times 100$$

$$H_2\ verimi\ (\%) = \frac{üretilen\ H_2\ miktarı}{stokiyometrik\ olarak\ elde\ edilen\ toplam\ H_2} \times 100$$

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Termodinamik denge hesaplamaları Aspen Plus V8.8 kullanılarak Gibbs serbest enerji minimizasyon metodu ile yapılmıştır. Operasyon koşullarında sıcaklık aralığı 200-1000 ^oC (ΔT=50 °C), $H_2O/C_3H_6O_2$=1/1 için O_2 mol sayısı 0.5-3.0 (Δn=0.5 mol), basınç 1 bar olarak alınmıştır. Simülasyon ortamına $C_3H_6O_2$, H_2O, O_2, CO, H_2, CO_2, C, CH_4 bileşenleri tanımlanmıştır. Propiyonik asidin (PPA) düşük stabiliteye sahip olmasından dolayı tüm operasyon koşullarında propiyonik asidin tamamı tükenmiştir. Tüm operasyon koşullarında O_2 tükenmiştir.

Simulasyon sonuçları incelendiğinde gibi besleme akımındaki O_2 mol sayısı arttıkça H_2O dönüşümünün azalmakta ve genel eğilimin negatif olduğu tespit edilmiştir. Artan O_2'nin tam yanma reaksiyonda) daha çok kullanılması ve daha çok H_2O üretmesinden dolayı bu etkinin görüldüğü tahmin edilmektedir. Grafikteki genel eğilimlere bakıldığında 550-650°C'e kadar sıcaklık artışı H_2O dönüşümüne katkıda bulunurken, bu sıcaklıklardan sonra ise dönüşüm azalmaktadır.

Besleme akımındaki O_2 mol sayısının artmasının H_2 verimine olumsuz yönde etki ettiği gözlemlenmektedir. 1 mol propiyonik asidin kismi oksidasyonu sırasında 3 mol H_2 gazı ortaya çıkarken, su buharı ile reformlama reaksiyonunda 4 mol H_2 gazı ortaya çıkmaktadır. Bu olumsuz etkinin propiyonik asidin bir kısmının oksidasyonda kullanılması, dolayısıyla su buharı reformlama prosesi sonucunda daha az H_2 üretilmesinden kaynaklandığı düşünülebilir.

500 °C'ye kadar besleme akımındaki O_2 artışı CO verimini etkilememektedir. Endotermik prosesler olan propiyonik asidin su buharı reformlama reaksiyonununve koklaşma reaksiyonunun (ıcaklık artışı ile ürünler yönüne kaydığı ve CO verimini arttırdığı, ekzotermik olan su-gaz değişim reaksiyonu, metanlaşma, ters Boudouard ve CO indirgenme reaksiyonlarının reaktanlar yönüne kaydığı için sıcaklık arttıkça CO veriminin de olumlu yönde etkilendiği söylenebilir.

Besleme akımındaki O_2 miktarı artışının CO_2 verimini arttırdığı gözlemlenmektedir. O_2'in oksidasyon tepkimelerinde kullanılması ve ürün CO_2'nin olarak elde edilmesi bu etkinin nedeni olabilir. Su buharı reformlama reaksiyonuna göre oksidatif su buharı reformlama reaksiyonunda daha yüksek CO_2 verimi elde edilmiştir. 600 °C'de $C_3H_6O_2/H_2O/O_2$=1/1/0 durumunda CO_2 verimi %23.63 iken, aynı sıcaklıkta $C_3H_6O_2/H_2O/O_2$=1.0/1.0/1 olduğu durumda %47.60 olarak bulunmuştur.

Su buharı reformlama reaksiyonuna göre oksidatif su buharı reformlama reaksiyonunda daha düşük kok verimi elde edilmiştir. 600°C'de $C_3H_6O_2/H_2O/O_2$=1/1/0 durumunda kok verimi %44.73 iken, aynı sıcaklıkta $C_3H_6O_2/H_2O/O_2$=1.0/1.0/0.5 olduğu durumda %29.63 olarak saptanmıştır. Besleme akımında

O_2 artışı, kok oluşumunu baskılamıştır. Bunun nedeninin; O_2'nin propiyonik asit ile tam yanması sonucu CO_2 ve H_2O oluşturması ve yan reaksiyon olan ters Boudouard reaksiyonda CO_2 artması ile tepkimenin girenler yönüne kayması ve C oluşumunun azalması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca kokun O_2 ile tepkime vererek CO_2 oluşturması da bu durumun bir nedenidir.

Anahtar Kelimeler: biyokütle, propiyonik asit, oksidatif buhar reformlama, termodinamik analiz, hidrojen, Gibbs serbest enerjisi minimizasyonu

Kaynakça

1) Aktaş, S., Karakaya, M., ve Avcı, A. K. (2009). Thermodynamic analysis of steam assisted conversions of bio-oil componentler to synthesis gas. International Journal of Hydrogen Energy, 34, 1752.

2) Büşra Gonca Kızılpelit, Filiz Karaosmanoğlu, Şeyma Özkara-Aydınoğlu. (2022). A thermodynamic equilibrium analysis of hydrogen and synthesis gas production from steam reforming of acetic acid and acetone blends as bio-oil model compounds. International Journal of Hydrogen Energy, 47, 39758.

3) Chattanathan, S. A., Adkiri, S., & Abdoulmoumine, N. (2012). A review on current status of hydrogen production from bio-oil. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 2366.

4) Özkara-Aydınoğlu, Ş. Ö. (2010). Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to synthesis gas. International Journal of Hydrogen Energy, 35, 12821.

5) Sahebdelfar, S. (2017). Steam reforming of propionic acid: thermodynamic analysis of a model compound for hydrogen production from bio-oil. International Journal of Hydrogen Energy, 42, 16386.

6) Sahebdelfar, S. & Ravanchi, M. T. (2017). Deoxygenation of propionic acid: thermodynamic equilibrium analysis of upgrading a bio-oil model compound. Renewable Energy, 114, 1113.

HAVA BOŞLUĞUNUN İZOLELİ ESNEK HAVA KANALLARININ ISIL DİRENCİNE ETKİSİ

Irem Şenel* & Duygu Uysal

Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
irm_snl_@hotmail.com

Özet

Bu çalışmada, enerji verimliliğinin ve yalıtım etkinliğinin önemli bir ölçüsü olan «termal direnç» üzerinden ilerlenerek, endüstriyel olarak birçok alanda kullanılan esnek hava kanallarının esnekliğini yitirmeden ve kullanım zorluğuna neden olmadan istenen ısı izolasyonunun sağlanması ve buna bağlı olarak da yoğuşmanın kontrol altına alınması konusunda çalışılmıştır. Kritik izolasyon kalınlığı göz önünde bulundurularak cam yünü, elastomerik kauçuk köpük ve iğnelenmiş cam yünü ile çalışmalar teorik ve deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada farklı olarak ise hava boşluğu, izolasyon katmanlarına eklenerek hava kanalının ısıl direncinin artırılması hedeflenmiştir. Böylece, yalıtkan malzemenin katı kısmına oranla hava boşluğu veya hava boşluğunun kalınlığı, yalıtkanlık değerini artırmaktadır. Havanın tercih edilme sebebi ise en ucuz, en kolay bulunan ve en çevre dostu yalıtım malzemesidir. Buna bağlı olarak, farklı kalınlıklarda hava boşlukları ve izolasyon kalınlıkları ile çalışılarak ısıl iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Bu kompozit yapının, hava kanallarının en büyük dezavantajlarından birisi olan yoğuşmanın kontrol altına alınması için farklı çalışma şartlarında yoğuşma hesabı ve deneysel uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Düz serilmiş ve 90° bükülmüş esnek hava kanalının farklı giriş sıcaklıklarında ve iç ortam şartlarında geliştirilen kompozit yapıyla 1 m hava kanalında çıkış sıcaklıkları testleri yapılmıştır. Hava boşluğunun izoleli esnek hava kanallarında ısıl direnci önemli ölçüde olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmıştır.

Problem Durumu

İçinde bulunduğumuz koşullarda, enerji sarfiyatını azaltmak, tasarruflu enerji kullanımını sağlamak, yeni kaynaklar ve çözümler bulmak yaşamış olduğumuz dünyada odaklanılan konulardır. Bu konularda bilincin artırılması için birçok çalışmalar yapılmaktadır. Bizlerin de bu enerji tüketiminin azaltılabilmesi ve yaşanılır bir dünya için gerekli tüm tedbirleri almamız gerekmektedir.

Enerjinin kullanım alanları düşünüldüğünde, tüketilen enerjinin önemli bir payı HVAC sistemi olarak bilinen, havalandırma sektörünün kolları olan ısıtma-soğutma-aydınlatma ihtiyaçları için sarf edilmektedir. Özellikle Paris İklim Anlaşması ile daha çok farkına varılan sera gazlarından olan CO2 emisyonlarının azaltılma hedefi, tüm dünyanın gündeminde bulunmaktadır. Bunun için binalarda enerji verimliliğinin artırılması için çalışmalar yapılmaktadır.[1] Bizde, bu hassasiyete dahil olarak enerji verimliliğine katkıda bulunmayı hedefliyoruz. Bununla alakalı, çeşitli üstün özellikleri bulunan ısı yalıtım malzemeleri ile çalışılarak ve doğada en kolay erişebileceğimiz havayı da dahil ederek kompozit bir hava kanalı oluşturulmuştur. Isı kayıplarının azaltılması, aynı zamanda hava kanallarının en büyük

dezavantajlarından birisi olan yoğuşmanın kontrol altına alınması için farklı çalışma şartlarında yoğuşma hesabı ve deneysel uygulamaları da gerçekleştirilmiştir.

Yöntem

Hava boşluğunun izoleli esnek hava kanalının ısıl direncine etkisini gözlemleyebilmek için öncelikle izolasyon malzemeleri olarak seçilmiş olan cam yünü, elastomerik kauçuk köpük ve iğnelenmiş cam yününün ısı iletim katsayıları ve ısıl dirençleri hesaplanarak kıyas yapılmıştır. Ardından farklı izolasyon kalınlıkları ve farklı hava boşlukları ile kritik izolasyon kalınlıkları göz önünde bulundurularak hazırlanmış olan kompozit yapıdaki boruların sıcaklıkları, ısı kayıpları ve ısıl direnç hesaplamaları termokupl bağlı olan sıcaklık dayanım cihazı ile yapılmıştır. Bu kompozit yapının, esnek hava kanallarının en büyük dezavantajlarından birisi olan yoğuşmanın kontrol altına alınması için farklı çalışma şartlarında yoğuşma hesapları ve deneysel uygulamaları gerçekleştirilmektedir. Düz serilmiş ve 90° bükülmüş esnek hava kanalının farklı giriş sıcaklıklarında ve iç ortam şartlarında geliştirilen kompozit yapıyla 1 metre hava kanalında çıkış sıcaklıkları testleri, hesabı ve ısı kayıp hesapları yapılmaktadır. Aynı zamanda ses yutucu özellikte tasarlanan bu ürünün akustik testleri de gerçekleştirilmektedir. Bu araştırma sayesinde hava boşluğunun ses ve ısı izoleli esnek hava kanallarına olan olumlu etkisinin gözlemlenmesi amaçlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Isıl iletkenlik değerinin düşük olması termal direnci olumlu olarak etkilemektedir. Bundan ötürü, çalışmamızda ısıl iletkenlik değeri olan lambda değeri düşük olan malzemeler tercih edilmeye çalışılmıştır. Bunun için seçilen izolasyon malzemelerinin termal iletkenlik ölçümleri "Lasercomp Fox 600 Isı Akış Ölçer" cihazı ile gerçekleştirilmiştir.[2] Avrupa'da kabul gören standart ortalama sıcaklık ayar noktası olan 10°C'ye göre testler gerçekleştirilmiştir. Termal ölçüm amacıyla ilgili numunelerden 600 mm x 600 mm test parçaları kesilmiştir. Numunenin ağırlığı, numune ebatları ve kalınlığına bölünerek yoğunlukları elde edilmiştir. Gerçekleştirilen ısıl iletkenlik ölçümlerine göre, en iyi lambda değerinin iğnelenmiş cam yününde çıktığı gözlemlenmiştir. Isıl iletkenlik katsayısı en düşük çıkan malzemeler ve belirli hava boşlukları ile esnek hava kanalı kompozit hale getirilerek ısıl testleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylere göre en iyi yalıtım malzemesi iğnelenmiş cam yünü ve hava boşluğu kullanıldığında gözlemlenmiştir. Havanın doğadaki en iyi yalıtım malzemelerinden olduğu bilinmektedir. Birçok araştırmacının hava boşluğu boyutunun etkisini araştırmasına rağmen özellikle termal direnci açısından değerlendirmek için sistematik olarak nicel bir çalışma yapılmamıştır.[3] Bu çalışmamızda esnek hava kanallarında sarmal şekilde geçen teller vasıtası ile uygun kompozit malzeme oluşturulmuştur ve ısıl testlerin gerçekleştirilmesi ile bu bulgu kanıtlanmıştır.[4] Hava boşluğu, izolasyon malzemesi ve sarmal tellerle üretilen borunun dış ceketi arasında olan boşluklar ile sağlanmıştır.[5] Bu sayede R değeri olan termal direnç değeri artırılmıştır. Sadece izolasyon malzemesi kullanılarak da R değerini artırmak mümkün; fakat bu çalışmada oluşturulan bu kompozit yapı ve havanın maliyetsiz bir izolasyon malzemesi olması sayesinde istenilen termal direnç değerlerini kolaylıkla elde edebileceğiz. Aynı zamanda tasarlanan bu ürün ses yutucu özellikte olduğu için akustik konforun önemli olduğu yerlerde de kullanılabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Hava kanalı, ısıl direnç, hava boşluğu, izolasyon malzemesi, enerji

Kaynakça

[1] ASHRAE, Step By Step Approach to Net Zero Energy Buildings, Monthly RAR RRL Sessions, 2021.

[2] KNAUF Isıl İletkenlik Ölçüm Raporu, EN 13162 Standardı, Lasercomp Fox 600 Isı Akış Ölçer Ekipman Spesifikasyonu ve Lambda Ölçüm Raporu,2022.

[3] Hualing He,1,2,3, Zhicai Yu,2,3, Effect Of Aır Gap Entrapped In Fırefıghter Protectıve Clothıng On Thermal Resıstance And Evaporatıve Resıstance,1 Tianjin Polytechnic University, School of Textiles, Tianjin 300387, China,2 Eastern Liaoning University, School of Chemical Engineering, Dandong, 118003, China, 3 Eastern Liaoning University, Liaoning Provincial Key Laboratory of Functional Textile Materials, Dandong, 118003, China,2017.

[4] Mavromatidis, L. E., Bykalyuk, A., El Mankibi, M., Michel, P., & Santamouris, M. (2012). Numerical estimation of air gaps' influence on the insulating performance of multilayer thermal insulation. Building and Environment, 2011.

[5] Roberto Bruno, Piero Bevilacqua, Vittorio Ferraro, Natale Arcuri, "Reflective thermal insulation in non-ventilated air-gaps: experimental and theoretical evaluations on the global heat transfer coefficient",Energy and Buildings, Volume 236,2021.

MOF TABANLI FOTOKATALİZÖRLER ÜZERİNDE KARBONDİOKSİT İNDİRGENMESİNİN MAKİNE ÖĞRENMESİ İLE ANALİZİ

Simay Özsoysal* & Ramazan Yıldırım

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
simayozsoysal@hotmail.com

Özet

Fosil yakıt kullanımındaki artış ve yüksek karbondioksit emisyonunun getirdiği çevresel sorunlar, araştırmacıları çeşitli çözüm arayışlarına itmiş, yeni ve daha temiz enerji kaynakları geliştirilirken bir yandan da üretilen CO2'nin bertaraf edilmesi (hatta değerli kimyasallara dönüştürülmesi önemli bir amaç haline gelmiştir. Bu yöndeki çalışmalardan birisi de karbondioksitin fotokatalitik olarak indirgenmesidir. Karbondioksiti su ve güneş enerjisini kullanarak, uygun bir fotokatalizör üzerinde, hidrojen (H_2), karbonmonoksit (CO), metan (CH_4), metanol (CH_3OH) gibi değerli kimyasallara dönüştürmek mümkündür. Bu amaçla çeştli mazemelere ilave olarak, metal-organik çerçeveler (MOF) olarak tanımlanan geniş gözeneklere sahip, kristal yapılı malzemeler de fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Bu çalışma, MOFlar ile gerçekleştirilen fotokatalitik karbondioksit indirgenmesi üzerine yayımlanmış çeşitli kapsamlı bir veri setini oluşturmayı ve bu veri setini makine öğrenimi araçları kullanarak analiz etmeyi içermektedir. Veri setindeki değişkenler kullanılarak toplam gaz ürün üretim hızı 10 farklı makine öğrenimi modeli kurularak tahmin edilmiş ve bu modeller arasında en yüksek kesinliğe sahip olan model, k-katlamalı çapraz doğrulama yöntemi kullanılarak daha da geliştirilmiştir. Çalışma sonunda besleme bileşimindeki kurban ajanı ve su miktarının, çıktı üretim hızı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Karar ağacı uygulanan sınıflandırma modelinin tahminlerinde öğrenme seti %75, test seti %70 kesinlik ile tahmin edilebilmektedir.

Problem Durumu

Uzun yıllardır enerji ihtiyaçlarının çoğu (%80) fosil yakıtlarla karşılanmaktadır ve bu bağımlılık oranının gelecekte ciddi bir arz kıtlığına neden olacağı öngörülmektedir. Ayrıca, fosil yakıtların tüketimi ciddi biçimde karbondioksit salınımına yol açmaktadır. Atmosferdeki karbondioksit yoğunluğunun artması küresel ısınmaya neden olmakta ve yaşayan organizmalar için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle, ekolojik çevreyi iyileştirme lehine sürdürülebilir çözümlerin aranması son derece önemlidir. Özellikle karbondioksit emisyonunun önlenmesi, kirlilik kontrolü ve sera gazlarının olumsuz etkilerinin azaltılması açısından önem taşımaktadır. Aktif karbon, zeolit gibi geleneksel adsorban malzemeler endüstriyel amaçlarla yaygın olarak kullanılsa da karbondioksit yakalama verimlilikleri sınırlıdır. Benzersiz özellikleri olan ve sürdürülebilir bir sisteme katkıda bulunabilen metal-organik çerçeveler (MOFlar) son zamanlarda ilgi odağı haline gelmiştir. MOF tabanlı uygulamalar hızlı kinetik özelliklere sahiptir ve karbondioksit emisyonunun azaltılmasında en pratik ve uygun seçeneklerden biri olarak görülmektedir. Bu malzemeler son zamanlarda karbondioksit indirgenmesi dahil olmak üzere

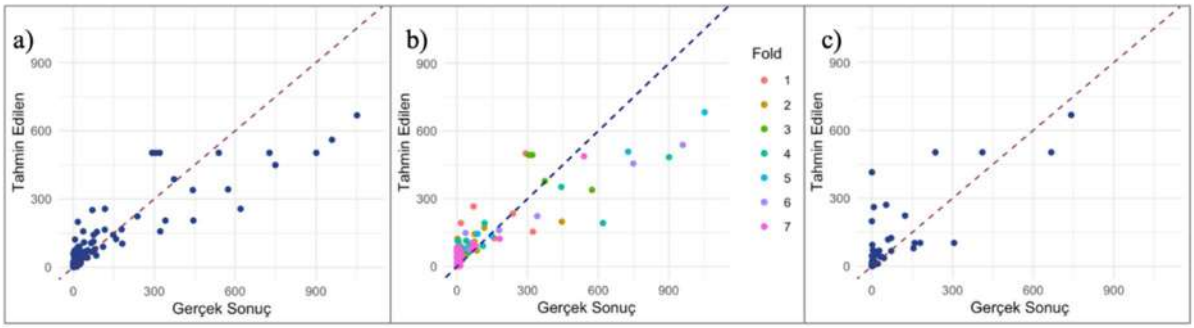
fotokatalitik reaksiyonlarda da kullanılmaktadır. Dolayısıyla, MOF tabanlı fotokatalizörlerde, indirgeme sonucu ortaya çıkan gazların toplam üretim hızının tahmin edilmesi ve bunu etkileyen faktörlerin belirlenmesi teknolojinin geliştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada MOF bazlı fotokatalizörler üzerinde karbondioksit indirgenmesine yönelik yayınlardan bir veri seti oluşturulmuş, çeşitli regresyon modelleri ile analiz edilmiş ve toplam gaz üretim hızının değişmesinde etkili olan parametreler saptanmıştır.

Yöntem

MOF tabanlı fotokatalizörler üzerinde karbondioksit indirgenmesini ele alan, 2012-2021 yılları arasında yayımlanmış makalelerden yararlanılarak 192 deney sonucunu içeren bir veri seti oluşturulmuştur. Veri seti; MOF türü, besleme bileşimindeki katalizör-kurban ajanı-çözgen-su miktarı, kullanılan ışık kaynağı özellikleri, reaksiyon koşulları (basınç, sıcaklık, reaksiyon zamanı, reaktör hacmi) gibi çeşitli değişkenlerin toplam ürün üretim hızına etkilerini içermektedir. Elde edilen veri setine çeşitli makine öğrenimi modelleri uygulanarak ürün üretim hızı hakkında tahminler yapılmıştır. Makine öğrenmesi yöntemleri olarak, çoklu lineer regresyon (multiple linear regression), karar ağacı (decision tree), rassal orman (random forest), gradyan artırma (gradient boosting), destek vektör makineleri (support vector machine), lasso regresyonu, ridge regresyonu, elastik net regresyon, Bayesyen regresyon ve sinir ağı (neural network) modelleri denenmiştir; modellerin tümü R ortamında geliştirilmiştir. Modellerin hem öğrenme hem doğrulama setlerinde karşılaştırmalar yapılarak tahminlerin hata oranları incelenmiş ve aralarında kesinlik payı en yüksek olan modelin rassal orman olduğu saptanmıştır. Bu modelde, k-katlamalı çapraz doğrulama yöntemi kullanılarak optimum parametreler belirlenmiş ve modelin tahmin doğruluk başarısı artırılmıştır. Girdi değişkenlerinin sınıflandırılmasında ise karar ağacı modellemesi kullanılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Test kök ortalama kare hatası en düşük modelin rassal orman regresyonu olduğu gözlenmiştir; bu durum rassal orman regresyonu modelinin test verilerine daha iyi uyarlandığını ve tahminlerin gerçek değerlere daha yakın olduğunu göstermektedir. Modelin genel performansını daha da artırmak amacıyla sonrasında 7-katlamalı çapraz doğrulama yöntemi uygulanmıştır. Optimum parametreler “mtry = 2” ve “split rule = variance” olarak belirlenmiştir. Bu sayede doğrulama setinin test kök ortalama kare hatası 89.986’ya düşmüş, tür. Sonuç olarak performans artırılarak veri noktalarının tahminlerinde daha az bir sapma elde edilmiştir. Şekil 1, katlamalı çapraz doğrulama uygulandıktan sonraki rassal orman regresyon modelinin öğrenme seti, doğrulama ve test setini, göstermektedir. Rassal orman regresyonunda her giriş değişkeninin model üzerindeki önemi incelendiğinde, kurban ajanı mikarının, su miktarının ve MOF sentezlenme metot süresinin hedef değişken üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 1. Toplam gaz üretim hızının rassal orman modeliyle tahmini a) öğrenme seti b) doğrulama, c) test seti

Sınıflandırma modeli için ise için karar ağacı kullanılmıştır. Model performansı hem öğrenme hem test veri setleri için hesaplanmıştır. Öğrenme kümesinin tahmin doğruluk yüzdesi %75, test kümesinin ise %70 olarak saptanmıştır. Beklenildiği üzere öğrenme setinin tahmin doğruluğu yüzdesi daha yüksektir [Tablo 1]; Öte yandan, karar ağacının toplam kesinliği kadar arzu edilen sınıf olan A (yüksek üretim hızı) doğru tahmin edebilmesi çok daha önemlidir ki Tablo 1'den de görüldüğü gibi A sınıfının tahmin kesinliği oldukça yüksektir. Model, test setindekilerden A olanların %82'sini A olarak tanımlayabilirken (geri çağırma), A olarak tanımladıklarının %88'i (kesinlik) gerçekten A olmaktadır. Yeni deneyler planlanırken kesinlik çok daha önemli olduğundan (A vereceği varsayılarak seçilen koşulların gerçekten A vermesi) %88 kesinlik oldukça başarılı bir sonuçtur.

Tablo 1. Karar ağacı modeli için hata matrisi

	% Doğruluk	Veri sayısı	Gerçek sınıfı	Tahmini sınıf			Geri çağırma (accuracy)
				A (yüksek)	**B (orta)**	**C (düşük)**	
Eğitim	0.75	43	**A (yüksek)**	37	7	2	0.80
		45	**B (orta)**	4	30	10	0.68
		44	**C (düşük)**	2	8	32	0.76
			Kesinlik	0.86	0.67	0.73	
Test	0.70	17	**A (yüksek)**	14	1	1	0.88
		17	**B (orta)**	3	12	7	0.55
		19	**C (düşük)**	0	4	11	0.73
			Kesinlik	0.82	0.71	0.58	

Anahtar Kelimeler: Makine öğrenmesi, MOF, Fotokatalitik karbondioksit indirgenmesi

Kaynakça

[1] Ikreedeegh, Riyadh Ramadhan, and Muhammad Tahir. "A critical review in recent developments of metal-organic-frameworks (MOFs) with band engineering alteration for photocatalytic CO2 reduction to solar fuels." Journal of CO2 Utilization 43 (2021): 101381.

[2] Kitagawa, Susumu. "Metal–organic frameworks (MOFs)." Chemical Society Reviews 43.16 (2014): 5415-5418.

[3] James, Stuart L. "Metal-organic frameworks." Chemical Society Reviews 32.5 (2003): 276-288.

[4] Zhou, Hong-Cai, Jeffrey R. Long, and Omar M. Yaghi. "Introduction to metal–organic frameworks." Chemical reviews 112.2 (2012): 673-674.

[5] Ding, Meili, Xuechao Cai, and Hai-Long Jiang. "Improving MOF stability: approaches and applications." Chemical Science 10.44 (2019): 10209-10230.

[6] Oral, Burcu, Elif Can, and Ramazan Yildirim. "Analysis of photoelectrochemical water splitting using machine learning." International Journal of Hydrogen Energy 47.45 (2022): 19633-19654.

[7] Yılmaz, Beyza, Burcu Oral, and Ramazan Yıldırım. "Machine learning analysis of catalytic CO2 methanation." International Journal of Hydrogen Energy (2023).

[8] Saadetnejad, Dilara, et al. "Machine learning analysis of gas phase photocatalytic CO2 reduction for hydrogen production." International Journal of Hydrogen Energy 47.45 (2022): 19655-19668.

$Cs_2AgBiBr_6$ PARTİKÜLLERİNİN YAŞ KİMYASAL YÖNTEM İLE SENTEZİ VE PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNDE SOĞURUCU TABAKA OLARAK KULLANIMI

Arzu Öcebe [1,*], Hüseyin Deveci [1] & Ismail Cihan Kaya [2]

[1] Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
[2] Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
arzuocebee@gmail.com

Özet

Organik-inorganik halojen perovskit bileşikler kullanılarak üretilen güneş hücrelerinde yüksek verimler elde edilmesine rağmen, servis koşullarında (oksijen, nem, ısı, elektrik alan) kararsız olması ticarileşmeleri önünde büyük bir engel oluşturmaktadır. Buna ek olarak, bu bileşiklerde toksik olan Pb elementinin kullanılması, çevresel kaygıları da beraberinde getirmektedir. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için; kurşun içermeyen tamamen inorganik perovskit bileşiklerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. A2B+B+3X6 formülüne sahip çift perovskitler umut vaat eden optoelektronik özellikleri ile dikkat çekmektedir. Bunlar içerisinde, çalışmalar özellikle $Cs_2AgBiBr_6$ bileşiği üzerine odaklanmıştır; fakat bu bileşik kullanılarak üretilen hücrelerin verim değeri organik-inorganik perovskit bileşikler kullanılarak elde edilen hücrelere kıyasla düşük kalmıştır ve tekrarlı bir şekilde benzer verimlere sahip hücre üretiminde sıkıntılar yaşanmıştır. Bu çalışmada, toksisite ve kararlılık açısından organik-inorganik Pb bazlı perovskit bileşiklere alternatif malzemelerden biri olarak kabul edilen tamamen inorganik $Cs_2AgBiBr_6$ partiküllerinin sulu hidrojen bromür asit (HBr) çözeltisinde üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çözelti içerisinde üretilen partiküller Dimetil sülfoksit (DMSO) içinde çözülerek döndürmeli kaplama yöntemi ile elektron taşıyıcı tabaka üzerine boşluksuz bir şekilde kaplanmıştır. Bu filmler kullanılarak üretilen hücrelerden %1 üzerinde güç dönüşüm verimi elde edilmiştir.

Problem Durumu

Yüksek verimlere rağmen organik-inorganik halojen perovskit bileşiklerin ticarileşmeleri önündeki en büyük engellerden bir tanesi servis koşullarındaki (oksijen, nem, ısı, elektrik alan) kararsızlığıdır [1]. Buna ek olarak, bu bileşiklerde toksik olan kurşun (Pb) elementinin kullanılması, çevresel kaygıları da beraberinde getirmektedir [2]. Son yıllarda, kurşun içermeyen, tamamen inorganik perovskit bileşiklerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar hız kazanmıştır. Öncelikle, Pb ile aynı grupta bulunan ve benzer eşlenmemiş elektron yapısına sahip Sn^{+2} ve Ge^{+2}, Pb yerine kullanılarak Sn- ve Ge- esaslı perovskit bileşikler geliştirilmiştir; fakat bu bileşiklerin, Sn^{+2} ve Ge^{+2}'nin +4 değerliğe hızla yükseltgenmesi nedeniyle kararsız olduğu gözlemlenmiştir [3, 4]. Buna alternatif olarak; Pb yerine, benzer izoelektronik yapıya sahip $Bİ^{+3}$ ve Sb^{+3} katyonları kullanılarak, A3B2X9 genel formülü ile gösterilen halojen perovskit bileşikler üretilmiş; fakat bu bileşiklerin düşük boyutlu yapılarda oluşması (0D, 1D, 2D), bu bileşiklerde yük taşınımını sınırlandırıcı etki yapmıştır [5]. Bir diğer yaklaşım ise, kristal yapıdaki Pb

yerine, bir +1, bir de +3 değerlikli metal katyon kullanılarak A2B+B+3X6 formülüne sahip kübik çift perovskitlerin sentezlenmesidir [6]. Bu yaklaşım kullanılarak geliştirilen en önemli perovskit bileşik Cs2AgBiBr6 olmuştur; fakat bu perovskitin kullanıldığı perovskit güneş hücrelerinden elde edilen verim değeri organik-inorganik perovskit bileşikler kullanılarak elde edilen hücrelere kıyasla düşük kalmıştır [7, 8]. Bunun nedenleri ise geniş bant aralığı, perovskitle uyumsuz yük taşıyıcıların kullanılması, kristal yapı kusurları ve perovskit film kalitesinin düşük olmasıdır [7, 9, 10]. Bunlara ek olarak, $Cs_2AgBiBr_6$ filmlerin çözelti esaslı yöntem ile üretimi sırasında kullanılan başlangıç bileşenlerinin (CsBr, AgBr, $BiBr_3$) çözünmesinde sıkıntılar yaşandığı ve bu durumun hücrelerin tekrarlı bir şekilde üretiminde sorunlar yaşanmasına sebep olduğu bilinmektedir.

Yöntem

Bu çalışma kapsamında üretilen perovskit güneş hücrelerinde, saydam iletken oksit altlık olarak FTO, elektron taşıyıcı tabaka olarak kompakt ve mezo-gözenekli TiO_2, perovskit tabaka olarak $Cs_2AgBiBr_6$ ve elektrot olarak ise karbon kullanılmıştır. Levha direnci 7 Ω/□ olan Sigma Aldrich marka FTO altlıklar 1,5 cm x 2,0 cm boyutlarında kesilerek, fotovoltaik ölçümler sırasında muhtemel kısa devre oluşumunu engellemek için bir kısmı çinko ve HCl asit kullanılarak dağlanmıştır. Kısmi dağlama sonrası, altlıklar sırasıyla ultrasonik banyo yardımı ile saf su, aseton ve etanol ile temizlenmiştir. Temizleme işlemi sonrası ise k-TiO_2 ve m-TiO_2 tabakaları döndürmeli kaplama yöntemi ile FTO üzerinde oluşturulmuştur. Soğurucu tabaka, $Cs_2AgBiBr_6$ partiküllerinin yaş kimyasal yöntem ile üretilmesi ve DMSO içinde çözülerek film formuna getirilmesi ile elde edilmiştir. $Cs_2AgBiBr_6$ filmlerin üretiminde gaz ile kurutma yöntemi kullanılmış ve üretilen filmler 280 °C'de 10 dk tavlanmıştır. Üretilen filmler üzerine ticari olarak temin edilmiş olan karbon pasta kaplanarak güneş hücre üretimi tamamlanmıştır. Karbon pasta kaplama işlemi şerit döküm yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve üretilen filmler son olarak 120 °C'de 15 dk tavlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Gaz kurutma yöntemi bugüne kadar birçok perovskit bileşiğin büyük taneli ve boşluksuz bir şekilde üretimine yönelik kullanılmıştır. Büyük alan perovskit film üretimine yönelik en ideal yaklaşımlardan bir tanesinin de gaz kurutma yöntemi olduğu bilinmektedir. Buna ek olarak, tekrarlı bir şekilde yüksek verime sahip perovskit güneş hücre üretiminde kullanılan bir yaklaşım ise perovskit partiküllerinin üretimi ve daha sonra film formunda getirilmesidir. Bu çalışmada Cs2AgBiBr6 partikülleri yaş kimyasal yöntem ile sentezlenmiş ve daha sonra döndürmeli kaplama sırasında gaz kurutma ile film formuna getirilmiştir. Üretilen partiküller ve filmlerin kristal yapı, morfoloji ve optik özelliklerinin belirlenmesine yönelik olarak X-Işınları Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) analizleri ve UV-VIS Spektrofotometre ölçümleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizi sonucu, $Cs_2AgBiBr_6$ partiküllerinin ve bu partiküller kullanılarak perovskit filmlerin başarılı bir şekilde üretildiği anlaşılmıştır. FE-SEM görüntülerinden boşluksuz büyük taneli perovskit filmlerin gaz kurutma yöntemi ile atmosfer koşullarında üretildiği gözlemlenmiştir. Yapılan UV-VIS Spektrofotometre ölçümü sonucu, üretilen bu filmin 438 nm dalga boyunda kuvvetli bir soğurum pikinin olduğu ve soğurum kıyısının ~570 nm olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu değerler, literatürde $Cs_2AgBiBr_6$ perovskit film için rapor edilen değerler ile uyum içindedir. Üretilen bu filmler FTO/k-TiO2/m-TiO2/perovskit/karbon

konfigürasyonunda perovskit güneş hücrelerinde soğurucu olarak kullanılmış ve tekrarlı bir şekilde >%1 güç dönüşüm verimine sahip hücreler elde edilmiştir. Yapılan bu çalışma sonucu, yaş kimyasal yöntem ile perovskit partiküllerinin üretimi ve daha sonra film formuna getirmesinin tekrarlı bir şekilde benzer verimlere sahip perovskit hücrelerinin üretimi için umut vaat eden bir yaklaşım olduğu anlaşılmıştır. Aynı şekilde gaz kurutma yönteminin atmosfer koşullarında tamamen inorganik perovskit güneş hücrelerinin geliştirilmesine yönelik en ideal yöntemlerden bir tanesi olduğu sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma 122M345 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Perovskit güneş hücreleri, Döndürmeli kaplama yöntemi, Kararlılık, $Cs_2AgBiBr_6$

Kaynakça

1. Liu, W.W., et al., *Recent challenges in perovskite solar cells toward enhanced stability, less toxicity, and large-area mass production.* Advanced Materials Interfaces, 2019. **6**(9).
2. Kumar, D., et al., *Recent advancements in nontoxic halide perovskites: Beyond divalent composition space.* ACS Omega, 2021. **6**(49): p. 33240-33252.
3. Chiara, R., M. Morana, and L. Malavasi, *Germanium-based halide perovskites: materials, properties, and applications.* ChemPlusChem, 2021. **86**(6): p. 879-888.
4. Mahajan, P., et al., *Recent progress, fabrication challenges and stability issues of lead-free tin-based perovskite thin films in the field of photovoltaics.* Coordination Chemistry Reviews, 2021. **429**: p. 213633.
5. Ghasemi, M., et al., *Lead-free metal-halide double perovskites: from optoelectronic properties to applications.* Nanophotonics, 2021. **10**(8): p. 2181-2219.
6. Zhang, T., Z. Cai, and S. Chen, *Chemical trends in the thermodynamic stability and band gaps of 980 halide double perovskites: A high-throughput first-principles study.* ACS Appl Mater Interfaces, 2020. **12**(18): p. 20680-20690.
7. Gao, W., et al., *High-quality Cs2AgBiBr6 double perovskite film for lead-free inverted planar heterojunction solar cells with 2.2 % efficiency.* Chemphyschem, 2018. **19**(14): p. 1696-1700.
8. Daem, N., et al., *Spray-coated lead-free Cs2AgBiBr6 double perovskite solar cells with high open-circuit voltage.* Solar RRL, 2021. **5**(9).
9. Tress, W. and M.T. Sirtl, *Cs2AgBiBr6 double perovskites as lead-free alternatives for perovskite solar cells?* Solar RRL, 2021. **6**(2).
10. Longo, G., et al., *Understanding the performance-limiting factors of Cs2AgBiBr6 double-perovskite solar cells.* ACS Energy Letters, 2020. **5**(7): p. 2200-2207.

ATIK LASTİK SIVISINDAN ELDE EDİLEN BENZİN BENZERİ YAKITIN BENZİNE KATKILANMASI VE KİNETİK YÖNTEMLERLE AKTİVASYON ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI

Elif Işler [1,*], Abdulkadir Ayanoğlu [2] & Gediz Uğuz [1]

[1] Kimya Mühendisliği Ondokuz Mayıs Üniversitesi
[2] Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü Mardin Artuklu Üniversitesi
islerelif27@gmail.com

Özet

Bu çalışmada atık lastik sıvısından piroliz ile elde edilen ve belirli oranlarda benzine katkılanacak olan benzin benzeri yakıtın aktivasyon enerjilerinin sayısal olarak incelenmesi ele alınmıştır. Deneysel çalışmada G (Benzin), GLF10G90 (%10 benzin benzeri yakıt, %90 benzin) , GLF20G80 (%20 benzin benzeri yakıt, %80 benzin), GLF30G70 (%30 benzin benzeri yakıt, %70 benzin) ve GLF (benzin benzeri yakıt) yakıt karışımları kulanılmıştır. Elde edilen karışımlar üzerinde TGA ve DTA analizleri yapılmış ve daha sonra bu analizler sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda diferansiyel kinetik metodu uygulanarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu yönteme göre yapılan hesaplamalar sonucunda DTA ve TGA grafikleri çizdirilerek maksimum bozunma sıcaklıklarına ve maksimum bozunma yüzdelerine ulaşılmıştır. Grafiklerden maksimum bozunmaya geçiş aralığı berirlenerek o aralıkta diferansiyel yönteme göre grafikler çizdirilmiş ve grafikler üzerinde R2 değeri hesaplatılmıştır. Tüm grafiklerdeki R2 değerleri 1'e yakın çıkmıştır. Bu veriler doğrultusunda her bir yakıt karışımının aktivasyon enerjileri grafikler üzerindeki denklemlerden yararlanarak hesaplatılmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri sonuçlarına göre en iyi katkılama oranı belirlenmiştir.

Problem Durumu

Otomotiv sektörü ülkemiz ve dünya ekonomisi için çok önemli bir itici güçtür. Türkiye ve dünya için lastik sektörü de otomotiv sektöründen doğrudan etkilenmektedir. Artan nüfus miktarına bağlı olarak, otomotiv üretimi ve doğal olarak lastik üretimi de sürekli bir artış eğilimindedir. Lastiklerin de belirli bir kullanım ömrünün olduğu göz önünde bulundurulursa, her yıl üretilen atık lastik miktarının da sürekli bir artış eğiliminde olduğu bir gerçektir.

Atık lastiklerin güvenli bir şekilde depolanması gittikçe daha zor ve pahalı bir işlem gerektirmekte ve çevre kirliliği dahil büyük sorunlara yol açmaktadır. Atık lastiklerin açık alanlarda depolandıkları durumlarda en önemli tehlike kontrolsüz yangınlara sebep olmalarıdır. Bu yangınların, ortaya çıkan yüksek ısı ve yoğun dumandan dolayı kontrol altına alınması ve söndürülmesi oldukça güçtür. Yüksek yağ içerikleri nedeniyle, lastik yangınları aylarca sürebilmekte, zehirli gazlar açığa çıkmakta, toprak, yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır. Büyük miktarda atık lastik (AL) çevreye atılmakta ve doğa üzerinde tehlikeli etkilere sebep olmaktadır. Atık lastiklerin doğrudan çevreye verilmesi, özellikle alıcı ortama gerçekleşen kimyasal sızıntılar insan sağlığı için ciddi bir sorun teşkil

etmektedir. Bu nedenle atık lastiklerin doğrudan çevreye verilmesi kanunlarca yasaklanmıştır. Bunun sonucunda atık lastik yönetiminin gerçekleştirilmesi hem gerekli hem de zorunludur. Bununla birlikte atığın ulusal bir servet niteliğinde olduğu ise unutulmamalıdır. Dolayısıyla atık sadece çevreye zararlı etkisini azaltmak için bertaraf edilmesi gereken madde olarak düşünülmemeli, aynı zamanda çeşitli yöntemler ile yeni ürünlere dönüştürülebileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Yöntem

Benzin benzeri yakıtın belirli oranlarda benzine katkılanması ile elde edilen karışımların aktivasyon enerjilerinin tespit edilmesi için önemli bir yere sahip olan ve literatürde sıkça söz edilen kinetik yöntemler içerisinden diferansiyel kinetik yöntemi tercih edilmiştir. Tüm hesaplamalar termogravimetrik eğrilerden yararlanarak parametreleri diferansiyel kinetik yöntemine göre bulmak için EXCEL Paket Programı ile yapılmıştır. Benzin benzeri yakıtın belirli oranlarda benzine katkılanmasıyla oluşan karışımlar için DTA ve TGA analizleri azot ortamında yapılmış ve bu analizler sonucundaki verilere göre DTA ve TGA grafikleri çizdirilmiştir. DTA ve TGA grafiklerinden yola çıkarak maksimum bozunma yüzdeleri ve maksimum bozunma sıcaklıkları tespit edilmiştir. Grafiklerdeki eğrilerden yola çıkarak maksimum bozunmanın başladığı aralıktaki değer ile maksimum bozunmanın olduğu aralıktaki değer çalışma aralığı olarak belirlenmiştir. Belirlenen değerler doğrultusunda diferansiyel kinetik yöntemine uygun grafikler çizdirilmiştir. Çizdirilen grafiklerdeki eğriler üzerinde R2 değerleri hesaplatılmış ve tüm grafiklerde bu değerin 1' e yakın çıktığı tespit edilmiştir. Bu sayede çizdirilen grafiklerin doğruluğundan emin olunmuş ve grafiklerdeki termogravimetrik eğrilerden bozunmaya ilişkin kinetik parametrelerden biri olan aktivasyon enerjisinin (Ea) tayini gerçekleştirilmiştir. Tüm karışımların aktivasyon enerjileri karşılaştırılmış ve uygun olan karışım tercih edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada atık lastiklerden benzin benzeri yakıt elde edilip benzine belirli oranlarda ilave edilmiş ve aktivasyon enerjileri üzerindeki etkisi diferansiyel kinetik yöntem kullanılarak incelenmiştir. Aktivasyon enerjisi (Ea) en genel tanımıyla bir reaksiyonun gerçekleşmesi için aşılması gereken enerjidir. Aktivasyon enerjisi ne kadar düşük ise reaksiyonun gerçekleşmesi de o kadar kolay olmaktadır yani reaksiyon en kısa sürede meydana gelebilmektedir. Benzin gibi yakıtların ise aktivasyon enerjilerini termogravimetrik analizler sonucu elde edilen veriler ile çeşitli kinetik yöntemler kullanarak hesaplamak mümkündür. Bu çalışmada hazırlanan karışımların aktivasyon enerjileri kinetik yöntemlerden biri olan diferansiyel kinetik yöntem ile tespit edilmiştir. Uygulanan diferansiyel kinetik yöntemine göre hesaplatılan aktivasyon enerjilerine bakılacak olursa; G (Benzin) için 53,65 kj/mol, GLF10G90 (%10 Benzin Benzeri Yakıt, %90 Benzin) için 43,31 kj/mol, GLF20G80 (%20 Benzin Benzeri Yakıt, %80 Benzin) için 106,22 kj/mol, GLF30G70 (%30 Benzin Benzeri Yakıt, %70 Benzin) için 43,63 kj/mol ve GLF (Benzin Benzeri Yakıt) için 41,06 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma için diferansiyel kinetik yöntemine göre gerçekleştirilen hesaplamalar ve çizdirilen grafikler sonucunda elde edilen aktivasyon enerjilerinin değerlerine bakıldığında ve reaksiyonun kolayca gerçekleşebilmesi için aktivasyon enerjisinin düşük olması gerektiği göz önünde bulundurulduğunda bu beş karışım arasından en düşük aktivasyon enerjisine sahip olan ve dolayısıyla reaksiyonun en hızlı gerçekleşebileceği karışım

GLF olarak belirlenmiştir. Diğer karışımlar için hesaplatılan aktivasyon enerjilerine bakıldığında sırasıyla GLF10G90, GLF30G70 ve G birbirine yakın değerlere sahipken GLF20G80 karışımı diğer karışımlara göre oldukça büyük aktivasyon enerjisi değerine sahiptir. Karışımlar arasında aktivasyon enerjisi değerlerine bakılarak en hızlı gerçekleşecek reaksiyondan en yavaş gerçekleşecek reaksiyona doğru bir sıralama yapılacak olursa; GLF, GLF10G90, GLF30G70, G ve GLF20G80 şeklinde sıralandırma yapılabilir.

Bu çalışma ile elde edilen karışımların her birinin aktivasyon enerjileri hesaplatılarak beş karışım içerisinden en uygun olan karışım tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Benzin (B), Benzin Benzeri Yakıt (BBY), Aktivasyon Enerjisi, Kinetik Yöntem

Kaynakça

[1] Otomotiv Sanayii Derneği, 2009. Otomotiv sanayi 2008 yılı değerlendirme raporu, İstanbul, Türkiye.

[2] Keskin, M. S. & Laman, M. (2012). Atık Lastik-Kum Karışımlarının Kayma Mukavemetinin Laboratuar Deneyleriyle İncelenmesi . Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi , 27 (2) , 27-36 . Retrieved from https://dergipark.org.tr/tr/pub/cukurovaummfd/issue/22761/242943

[3] Gönüllü, M., T., 2004. Atık lastiklerin yönetimi. Katı Atık Geri Dönüşüm Teknolojileri Semineri, İstanbul Sanayi Odası, İstanbul, 9 Haziran.

[4] T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 26357 sayılı Ömrünü tamamlamış lastiklerin kontrolü yönetmeliği, T.C. Resmî Gazete, 25 Kasım 2006.

[5] Yalçınkaya Z. Bazı Pirimidin Halkalı Sübstitüe Salisilaldehit Schiff Bazlı Komplekslerinin Termokimyasal Kinetiklerinin Araştırılması. Türkiye Teknoloji ve Uygulamalı Bilimler Dergisi. 2017; 1(1): 39-47.

[6] AYANOGLU A,YUMRUTAŞ R,ARPA O (2015). Atık Lastik Sıvısından Elde Edilen Benzin Benzeri Yakıtın Benzin ile karıştırılarak Motor Performans ve Egzoz Emisyon Üzerindeki Etkisi. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi (elektronik), 12(4), 25 - 37.

[7] G. Uğuz ve A. Ayanoğlu , "Characterization of Waste Tire Pyrolysis Products by GC, ICP-MS, TGA and DSC", *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, c. 10, sayı. 3, ss. 930-942, Eyl. 2021, doi:10.17798/bitlisfen.840108

AMONYUM BORANIN HİDROLİZİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ETKİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ: ɣ-Al_2O_3 VE SBA-15 DESTEKLİ Fe-CeNPS/Ru KOMPOZİT MALZEMELERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Memduha Ergüt [1,*] & Ayla Özer [2]

[1] Kimya Mühendisliği Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Mersin Üniversitesi
memduha.ergut@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, amonyum boranın katalitik hidrolizi ile hidrojen gazı üretiminde katalizör olarak kullanılmak üzere Fe-CeNPs/Ru malzemesi sentezlenmiş, SEM, EDX, FT-IR ve XRD analizleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Katalizör destek malzemesinin H_2(g) üretim verimine etkisini araştırmak amacıyla, Fe-CeNPs/Ru malzemesine ek olarak, ɣ-Al_2O_3 ve SBA-15 destek malzemeleri kullanılarak, ɣ-Al_2O_3/Fe-CeNPs/Ru ve SBA-15/Fe-CeNPs/Ru kompozit malzemeleri sentezlenmiş, FT-IR ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir.

Farklı büyütme oranlarında elde edilen Fe-CeNPs/Ru'ya ait SEM görüntülerinde aglomere olmuş küresel partiküllerin oluştuğu görülmüştür. Fe-CeNPs'nin ortalama tanecik boyutu SEM görüntülerinden Image J programı ile 70.25 nm olarak belirlenmiştir. Fe-CeNPs/Ru'nun FT-IR ve XRD analiz sonuçlarına göre, Fe_3O_4, CeO_2 ve RuO_2'ye özgü fonksiyonel gruplar ve karakteristik pikler elde edilmiştir. Destekli katalizörlerin FT-IR ve XRD analiz sonuçlarına göre, yapıya eklenen SBA-15 ve ɣ-Al_2O_3'ye ait karakteristik fonksiyonel gruplar ve pikler elde edilmiştir.

Daha sonra, sentezlenen malzemeler amonyum boranın hidrolizi ile H_2(g) üretiminde katalizör olarak kullanılarak, reaksiyon sonucu elde edilen kümülatif H_2(g) hacimleri, % H_2(g) verimleri, ve nH_2(g)/nABo değerleri belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, destekli katalizörler kullanıldığında daha yüksek H_2(g) hacmi ve % H_2(g) veriminin elde edildiği görülmüştür. En yüksek % H_2(g) verimi (% 96.44), ɣ-Al_2O_3/Fe-CeNPs/Ru kompozit malzemesi ile elde edilmiş, ɣ-Al_2O_3/Fe-CeNPs/Ru kompozitinin amonyum boranın hidroliziyle H_2(g) üretiminde katalizör özelliği gösteren en etkin malzeme olduğu belirlenmiştir.

Problem Durumu

Gelişen teknoloji, sanayileşme ve nüfus artışı ile her geçen gün artan enerji tüketimindeki küresel artış, petrol ve doğal gaz rezervlerinde gittikçe artan bir düşüşe neden olmaktadır. Bu nedenle, global enerji ve yakıt ihtiyacını karşılayabilecek sürdürülebilir, yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarına yönelim zorunlu hale gelmiştir.

Hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu ve kirlilik içermeyen emisyon avantajları nedeniyle potansiyeli yüksek bir enerji taşıyıcı kaynaktır. Hidrojen; metal hidritler, hidrazin hidrat, borohidritler ve amonyum boran gibi malzemelerde kimyasal olarak depolanabilir [1].

Amonyum boran (NH_3BH_3, AB); yüksek hidrojen kapasitesi (kütlece %19.6), yüksek hacimsel hidrojen yoğunluğu (0.145 kgH_2/L), ve düşük molekül ağırlığı (30.7 g/mol) özelliklerinin yanısıra; toksik özellik göstermemesi, kararlı yapıda olması, ortam koşullarında güvenli ve kolay işlenebilir olması, ve metal-katalizli hidrojen gazı üretim reaksiyonunun hızlı olması gibi hidrojen depolamada dikkate değer avantajları ve dehidrojenasyon performansı nedeniyle umut vaat eden bir kimyasal hidrojen depolama materyali olarak değerlendirilmektedir [2].

Amonyum boranın uygun katalizörler varlığında hidrolizi ile $H_2(g)$ üretim reaksiyonu stokiyometrisine göre (Eş.1), 1 mol AB kullanıldığında, yapısındaki – BH_3 grubunun tamamen hidrolizi sonucu 3 mol $H_2(g)$ elde edildiği görülmektedir.

$$NH_3BH_{3(aq)} + 2H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{katalizör}} NH_{4(aq)}^{+} + BO_{2(aq)}^{-} + 3H_{2(g)} \qquad (1)$$

Amonyum boranın hidroliz reaksiyonlarında yaygın olarak Ru, Pt, Rh, Pd gibi yüksek katalitik aktivite gösteren değerli metaller kullanılmaktadır. Değerli metallerin katalizör olarak kullanımından kaynaklanan maliyeti azaltmak amacıyla, değerli metalin katalizör yapısındaki miktarını azaltacak bimetalik nanopartikül/kompozit yapıda malzeme tasarımı, en yüksek katalitik aktiviteyi sağlayacak en düşük metal amonyum boran oranını sağlamak, katalizörün kararlılığını artırmak ve ömrünü uzatmak için geniş yüzey alanına sahip destek malzemesi kullanmak gibi çeşitli stratejiler izlenmektedir.

Bu çalışmada, amonyum boranın hidroliziyle $H_2(g)$ üretiminde katalizör olarak kullanılmak üzere rutenyum emdirilmiş demir-seryum bimetalik nanopartikülleri (Fe-CeNPs/Ru) ve katalizör destek malzemesinin $H_2(g)$ üretimine etkisinin incelenmesi amacıyla SBA-15 ve ɣ-Al_2O_3 destekli Fe-CeNPs/Ru katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hidroliz reaksiyonu sonucu elde edilen kümülatif $H_2(g)$ hacimleri ve % $H_2(g)$ verimleri karşılaştırılarak, $H_2(g)$ üretiminde katalizör özelliği gösteren en efektif malzeme belirlenmiştir.

Yöntem

SBA-15/Fe-CeNPs/Ru ve ɣ-Al2O3/Fe-CeNPs/Ru Kompozit Malzemelerinin Sentezi

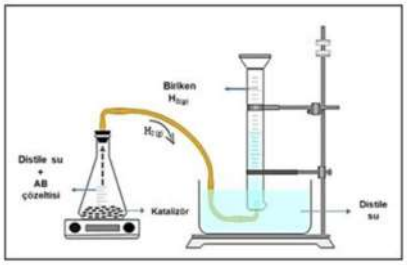
Kompozit malzemelerin sentezinde, birlikte çöktürme ve emdirme yöntemleri kullanılmıştır. Öncelikle, demir-seryum bimetalik nanopartikülleri (Fe-CeNPs), $NaBH_4$ kullanılarak birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Ardından, emdirme yöntemi ile SBA-15 ve ɣ-Al_2O_3 destekli Fe-CeNPs hazırlanmıştır. Ru içerikli malzemelerin sentezinde, Fe-CeNPs, SBA-15/Fe-CeNPs ve ɣ-Al_2O_3/Fe-CeNPs'den gerekli miktarda alınarak 20 mL saf suda çözülmüştür. Ardından çözeltilere, istenilen miktarda $RuCl_3.3H_2O$ eklenerek, 24 h boyunca oda sıcaklığında 250 rpm'de karıştırılmıştır. Elde edilen nihai malzemeler, 4000 rpm'de 10 min santrifüjlenerek ortamdan ayrılmış, saf su ile yıkanıp 105°C'de etüvde kurutulmuştur.

Karakterizasyon Çalışmaları

Fe-CeNPs ve Fe-CeNPs/Ru malzemelerinin karakterizasyon çalışmalarında; kristal yapılar ve içerdiği fazlar, XRD; fonksiyonel gruplar, FT-IR; yüzey morfolojisi, SEM; elementel kütlece yüzde bileşim EDX analizleri ile belirlenmiştir. SBA-15/Fe-CeNPs/Ru ve ɣ-Al2O3/Fe-CeNPs/Ru kompozitlerine ait spesifik fonksiyonel gruplar FT-IR, faz bileşimi ve kristal yapılar ise XRD analizi ile belirlenmiştir.

Amonyum Boranın Katalitik Hidrolizi ile H2(g) Üretimi

Amonyum boranın katalitik hidrolizi ile H2(g) üretimi deneylerinde, 50 mL'lik erlene istenilen miktarda katalizör eklenerek 9 mL suda çözülmüştür. Ardından gerekli miktarda AB, 1mL saf suda çözülmüş ve katalizör çözeltisine eklenmiştir. AB'nin eklenmesi ile açığa çıkan H2(g) hacmi; Şekil 1.'de gösterilen ters mezür yöntemi ile suyun yer değiştirme prensibine göre belirlenmiştir.



Şekil 1. AB'nin hidrolizi ile hidrojen üretimi deney düzeneği

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sentezlenen malzemelerin karakterizasyon çalışmaları kapsamında, Fe-CeNPs'nin ortalama tanecik boyutu SEM görüntülerinden Image J programı ile 70.25 nm olarak belirlenmiştir. Fe-CeNPs/Ru malzemesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülerine göre aglomere olmuş küresel partiküller ve düzensiz yapılar görülmüştür. Fe-CeNPs/Ru malzemesinin EDX analiz sonuçlarına göre, elementel kütlece yüzde bileşim %43.84 Fe, % 1.69 Ce, % 12.82 O, %38.21 Ru, ve % 3.37 Na elementlerinden oluşmaktadır. Fe-Ce NPs/Ru'nin FT-IR spektrumunda, manyetit (450 cm−1: Fe-O-Fe gerilme titreşimi, 576-650 cm^{-1}: Fe-O bağı titreşimi) ve CeO_2'ye ait (890−1 ve 867−1: Ce-O gerilme titreşimi) piklerin varlığı görülmüş ve 560 cm-1'de elde edilen bandın RuO2'ye ait karakteristik asimetrik gerilme titreşimine ait olduğu belirlenmiştir [3]. Fe-CeNPs/Ru'ya ait XRD spektrumunda, kübik spatial manyetit (Fe_3O_4) ve florit-benzeri kristal yapıdaki CeO_2'ye ait karakteristik kırınım pikleri ve kristal düzlemlerinin yanısıra hegzagonal Ru'ya ait (100), (002) ve (101) kristal düzlemlerine denk gelen 2-θ=38°, 42°, ve 45°'deki karakteritistik pikler elde edilmiştir [4].

SBA-15/Fe-CeNPs/Ru malzemesinin FT-IR spektrumunda, Fe_3O_4, CeO_2 ve RuO_2'ye ait karakteristik bantların yanısıra 1070.92 cm^{-1} ve 802.78 cm^{-1}'de, SiO_2'ye ait Si-O-Si asimetrik ve simetrik gerilme titreşiminden kaynaklanan pikler elde edilmiştir [5]. XRD spektrumunda ise, Fe_3O_4, CeO_2 ve RuO_2'ye ait karakteristik kırınım pikleri elde edilirken, amorf SBA-15'e ait 2-θ=23° - 27° aralığındaki geniş pikin şiddetinde belirgin oranda azalma görülmüştür [6].

ɣ-Al_2O_3/Fe-CeNPs/Ru malzemesinin FT-IR spektrumunda, 881 cm^{-1}'de görülen bandın ɣ-Al_2O_3'ye ait Al-O-Al titreşimine ait olduğu belirlenmiştir [7]. XRD analizine göre, yapıya ɣ-Al_2O_3 eklenmesinin Fe-CeNPs/Ru'ya ait karakteristik piklerin şiddetinde azalmaya neden olduğu görülmüştür

Çalışmanın ikinci bölümünde, sentezlenen malzemelerin amonyum boranın katalitik hidroliz reaksiyonu ile H_2(g) üretiminde katalizör olarak kullanım potansiyelleri araştırılmış, katalizör destek malzemesinin H_2(g) üretim verimine etkisi incelenmiştir.

Amonyum boranın katalitik hidrolizi ile üretilen % H_2(g) hacmi verimi Eşitlik (2)'de verilen denklem kullanılarak belirlenmiştir.

$$\%\ H_{2(g)}\ \text{hacmi verimi} = \frac{Herhangi\ bir\ t anında\ oluşan\ H_{2(g)}\ hacmi}{Teorik\ olarak\ üretilmesi\ gereken\ H_{2(g)}\ hacmi} \text{x}100 \qquad (2)$$

Elde edilen sonuçlara göre, destekli katalizörler kullanıldığında daha kısa reaksiyon süresinde, daha yüksek H_2(g) hacmi ve % H_2(g) verimi elde edildiği görülmüştür. 1 g/L katalizör derişimi, 1 g/L AB derişimi ve 20°C sıcaklık koşullarında, Fe-CeNPs/Ru katalizörü kullanıldığında, kümülatif H_2(g) hacmi: 9 mL, % H_2(g) verimi: % 37.41, ve nH2(g)/nABo: 1.12 iken; ɣ-Al_2O_3/Fe-CeNPs/Ru katalizörü kullanıldığında kümülatif H_2(g) hacmi: 23.2 mL, % H_2(g) verimi: % 96.44, nH_2(g)/nABo: 2.89; SBA-15/Fe-CeNPs/Ru katalizörü varlığında kümülatif H2(g) hacmi: 21.5 mL, % H_2(g) verimi: % 89.37, ve nH2(g)/nABo: 2.68 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak; ɣ-Al_2O_3/Fe-CeNPs/Ru kompoziti, amonyum boranın katalitik hidroliziyle H_2(g) üretiminde katalizör olarak kullanım potansiyeli gösteren en etkin malzeme olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen üretimi, Amonyum boran, Hidroliz, Kompozit malzeme, Katalizör

Kaynakça

[1] Dawood, F., Anda, M., & Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*(7), 3847-3869.

[2] Zhang, J., Li, J., Yang, L., Li, R., Zhang, F., & Dong, H. (2021). Efficient hydrogen production from ammonia borane hydrolysis catalyzed by TiO2-supported RuCo catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(5), 3964-3973.

[3] Kannan, S. K., & Sundrarajan, M. (2015). Green synthesis of ruthenium oxide nanoparticles: Characterization and its antibacterial activity. *Advanced powder technology*, *26*(6), 1505-1511.

[4] Zhang, Y., Zou, J., Luo, Y., & Wang, F. (2020). Study on preparation and performance of Ru-Fe/GO catalyst for sodium borohydride alcoholysis to produce hydrogen. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, *28*(10), 786-793.

[5] Kokunešoski, M., Gulicovski, J., Matović, B., Logar, M., Milonjić, S. K., & Babić, B. (2010). Synthesis and surface characterization of ordered mesoporous silica SBA-15. *Materials Chemistry and Physics*, *124*(2-3), 1248-1252.

[6] Wang, Y. M., Wu, Z. Y., & Zhu, J. H. (2004). Surface functionalization of SBA-15 by the solvent-free method. *Journal of Solid State Chemistry*, *177*(10), 3815-3823.

[7] Atrak, K., Ramazani, A., & Taghavi Fardood, S. (2018). Green synthesis of amorphous and gamma aluminum oxide nanoparticles by tragacanth gel and comparison of their photocatalytic activity for the degradation of organic dyes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *29*, 8347-8353.

-COOH FONKSİYONLU MOF'LARIN SENTEZİ VE ANYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLARA ENTEGRASYONU

Ilayda Coşar [1,*], Eda Nur Dönmezler [2], Fatoş Çiğdem Kip [1], Aydın Cihanoğlu [3],

Enver Güler [4], Ali Tuncel [1] & Nalan Kabay [2]

[1] Kimya Mühendisliği Hacettepe Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
[3] Kimya ve Kimyasal Işleme Teknolojileri Aliağa Meslek Yüksekokulu
[4] Kimya Mühendisliği Atılım Üniversitesi
ilaydacosar97@gmail.com

Özet

Membran ayırma işlemleri, malzeme ve maddelerin geçirgenliklerindeki farka dayanmaktadır. Membran sistemlerinde iyon seçiciliğinin araştırılması son yıllarda ilgi görmekte olup tek değerlikli iyon seçici membranların (AEM) üretimi bu alanda yeni bir konudur.

Ters elektrodiyaliz (RED), nehir suyu ve deniz suyu gibi farklı tuzluluğa sahip iki çözeltiyi kullanarak tuzluluk gradyan enerjisini elektrik enerjisine dönüştürebilen bir membran işlemidir, ayrıca sürdürülebilir ve temiz bir enerji kaynağıdır. İyon seçici membranların kullanılması, RED işlemlerinde enerji üretimi için birçok avantaja sahiptir [1]. Özellikle AEM'ler, hem güç üretimi hem de biyokirlilik ve elektrot çözeltilerinden kaynaklı membran kirliliğinin ortadan kaldırılmasını sağlamaktadır [2,3].

Metal-organik kafesler (MOF'lar), metal iyonlarından ve çok işlevli organik ligandlardan oluşmuş gözenekli inorganik-organik hibrit malzemelerdir [4]. MOF'lar, membran yüzeyine eklenerek istenen iyonların geçişini kolaylaştırarak seçici iyon taşımasını sağlamaktadır. AEM geometrisi için mikrokristal yapılarından dolayı yüksek dayanıklılık, kararlılık, işlevselleştirmedeki çok yönlülükleriyle polimerik zincirlere yüksek ilgi ve ayarlanabilir gözenekli yapısı sayesinde polimer yapılara entegre edildiğinde artan iyon seçiciliği gibi avantajlara sahiptir [5]. Bu çalışmada, RED için özel olarak geliştirilmiş fonksiyonel MOF entegrasyonuna sahip poliepiklorohidrin esaslı anyon değiştirici membranların sentezi ve geliştirilmesi amaçlanmıştır. MOF'lar, anyon değiştirici membranın yüzeyine eklenerek istenen iyonların geçişini kolaylaştırırken, MOF ligandları üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar belirli iyonlarla seçici etkileşim kurmak için tasarlanmıştır. Bu şekilde, membran üzerinden seçici iyon taşıması sağlanacaktır.

Problem Durumu

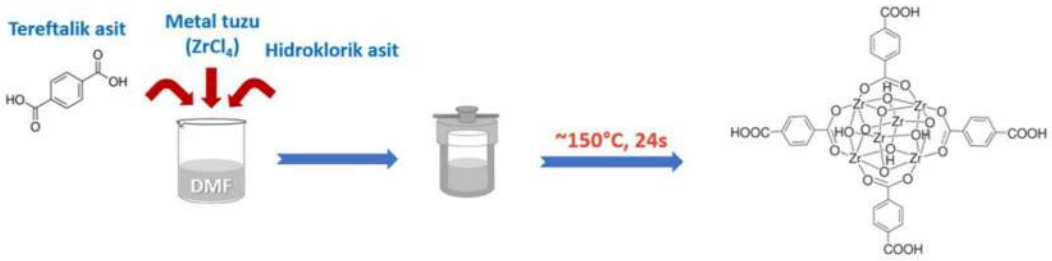
İnsanlık için faydalı enerji, iklimi, sağlığı ve ekonomiyi doğrudan etkilediği için temiz ve sürdürülebilir olmalıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları küresel zorlukların üstesinden gelebilmek için tercih edilmektedir. Bu çalışmada, RED ile tuzluluk farkına dayalı enerji üretimi için tek değerlikli iyon

seçimli anyon değiştirici membran sentezi amaçlanmıştır. Tuzluluk gradyan enerjisi, farklı tuzluluk seviyelerine sahip iki su kütlesinin (deniz ve nehir suyu) birbirine karıştığında açığa çıkan enerjiyi elektrik üretmek ve enerji toplamak için kullanan yenilenebilir enerji biçimidir. RED işleminde, farklı tuz derişimlerine sahip iki çözelti arasındaki tuzluluk farkından enerji üretmek için seçici geçirgen membranlar kullanılmaktadır. RED sistemlerinde kullanılan membranlar, iyonların ayrıştırılmasında ve yüklü parçacıkların hareket ederek elektrik akımı oluşturmasında rol oynamaktadır [6]. RED'te kullanılan iyon değiştirici membranlardan olan anyon değiştirici membranlar (AEM), seçimli olarak anyonların geçişine izin vermektedir. Literatürde RED için özel olarak geliştirilmiş tek değerlikli iyon seçiciliğini amaçlayan anyon değiştirici membranlara fonksiyonel metal-organik kafeslerin (MOF) entegrasyonu henüz yapılmadığından bu membranlarının sentezi ve geliştirilmesi tuzluluk farkına dayalı enerji üretimi için önem taşımaktadır. Fonksiyonel MOF'ların anyon değiştirici membranlara (AEM'ler) entegrasyonu, membranlara gelişmiş özellikler ve işlevler sunabilmektedir [7,8]. MOF'lar, metal iyonlarından veya organik ligandlarla koordineli kümelerden oluşan, yüksek yüzey alanına ve ayarlanabilir gözenek boyutuna sahip üç boyutlu bir yapı oluşturan gözenekli malzemelerdir. MOF seçimi ve işlevselleştirilmesi, uygulama gereksinimlerine göre uyarlanabilmektedir [5,9]. Fonksiyonel MOF'ların AEM'lerle entegrasyonu, membranın kimyasal ve fiziksel özelliklerini iyileştirebilmekte, membran stabilitesini sağlayabilmekte, anyon geçirgenliğini kontrol edip membranın selektivitesini artırabilmektedir. Ayrıca MOF'lar, membranın termal stabilitesini, mekanik stabilitesini, kimyasal dayanıklılığını artırabilmekte ve yaşam süresini uzatabilmektedir.

Bu çalışmada, iyon değiştirme kapasitesi veya katalitik aktivitesi yüksek olan MOF'lar, su arıtma veya enerji dönüştürme uygulamaları için kullanılabilmektedir. MOF ligandları üzerindeki fonksiyonel gruplar, belirli iyonlarla seçici olarak etkileşime girecek şekilde tasarlanabilmekte ve membrandan iyon taşınmasını seçimli olarak sağlayabilmektedir.

Yöntem

Çalışmada Zr-bazlı MOF olarak Zirkonyum benzendikarboksilat MOF (Zr-BDC) sentezlenmiştir. Zr-BDC sentezi için metal tuzu olarak zirkonyum tetraklorür ($ZrCl_4$), amin içeren organik bağlayıcı dimetilformamit (DMF) içinde çözdürülmüş, ardından organik bağlayıcı olarak tereftalik asit (benzen-1,4-dikarboksilik asit) çözeltiye eklenmiş ve ultrasonikasyon yöntemiyle çözünmesi sağlanmıştır. Şekil 1'de gösterildiği gibi modülatör olarak asit çözeltiye eklenerek 24 saat yağ banyosunda bir cam reaktör içinde veya otoklav reaktörde sentez gerçekleştirilmiştir. Kristal oluşumu tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon ortamı, uygun çözücülerle yıkama işlemi yapılarak kristal yapısına dahil olmayan metal tuzlarının, bağlayıcıların veya modülatörlerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Saflaştırılan MOF kristalleri etüve yerleştirilerek çözücü uzaklaştırılmış ve uygulama için kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 1. Zr BDC MOF sentez yöntemi.

Membran üzerinde karboksil işlevselliği oluşturmak için klorometil gruplu poliepiklorohidrin bazlı AEM (PECH-AEM) kullanılmıştır. Klorometil işlevselliğinden karboksil gruplarının oluşumu, etilendiamin (EDA) ve süksinik anhidrit (SA) ile birbirini izleyen reaksiyonlar yoluyla yapılmıştır. Membranlar üzerinde üretilmiş MOF'lar, yüzeylerinde bulunan karboksil grupları vasıtasıyla membranlara kovalent olarak bağlanmıştır. Sonuç olarak karboksil işlevselliği, membranın sırasıyla etilen diamin, süksinik anhidrit ve su ile reaksiyona sokulmasıyla PECH-AEM üzerinde oluşturulmuştur. Membran üzerindeki yüzey karboksil grupları, MOF'ların membranlara bağlanması için reaksiyon noktaları oluşturmuştur. Son basamakta fonksiyonel MOF'ların poliepiklorohidrin bazlı anyon değiştirici membranlara entegrasyonu, daldırma işlemiyle MOF sentez ortamına atılarak sağlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmada, karboksil işlevselliğine sahip klorometil gruplu poliepiklorohidrin bazlı anyon değiştirici membran (AEM) ve metal-organik çerçeve (MOF) sentezinin yapılması ve sentezlenen membranların yüzeylerinin derin kaplama (deep coating) yöntemiyle MOF ile kaplanması planlanmıştır. MOF-membran entegrasyonundan önce PECH tabanlı AEM'ler hazırlanıp ardından PECH polimerine karboksil işlevselliği kazandırılmıştır. Tek değerlikli iyon seçici anyon değiştirici membranlar, fonksiyonel MOF'ların poliepiklorohidrin bazlı anyon değiştirici membranların her iki yüzeyine entegrasyonu ile oluşturulmuştur. AEM'ler, membranın seçiciliğini artırmak için bir MOF tabakası ile kaplanmıştır. MOF'un dahil edilmesiyle membran, belirli boyutlardaki iyonların gözeneklerinden geçmesine izin verebilir hale gelecektir. MOF ligandlarında bulunan fonksiyonel gruplar, belirli iyonlarla etkileşime girecek şekilde tasarlanmıştır, bu da membran boyunca seçici iyon taşınmasıyla sonuçlanabilecektir.

Hazırlanan MOF'lar için yüzey morfolojisini ve partikül boyutunu belirlemede taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik ve moleküler bilgi sağlanması amacıyla X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), element tayini, spesifik yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında bilgi sağlanması amacıyla da Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi kullanılacaktır. MOF kaplanmış membranların yapılarının incelenmesi, partikül yükleme miktarı ve membran yüzeyinde nanopartiküllerin homojen olup olmadığının belirlenmesi amacıyla membranlar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Ray (EDX) haritalama kullanılarak karakterize edilecektir.

Fonksiyonel MOF'lar anyon değiştirici özelliğe sahip olacak ve membran yüzeyleri üzerinde yaklaşık 1 μm'lik ince bir kaplama tabakasını temsil edecektir. MOF bazlı tek değerlikli seçici membranlar için sentez yöntemleri, RED uygulamalarına özel bu tür membran üretim yöntemleri literatürde mevcut olmadığından patentlenebilir özelliktedir. Yenilenebilir enerji sektörü, elektrik sektörü, pil sektörü gibi birçok sektörde, MOF entegreli tek değerlikli iyon seçici RED membranları kullanılabilecektir. Böylelikle RED membranları, endüstride kullanılan ticari muadillerinin yerini alabilecektir.

Teşekkür: Bu çalışma Uluslararası Japonya-JSPS projesi kapsamında TÜBİTAK tarafından (Proje No:221N334) desteklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Anyon değiştirici membran (AEM), tuzluluk gradyan enerjisi, ters elektrodiyaliz (RED), metal-organik kafes (MOF)

Kaynakça

1. Guler, E., van Baak, W., Saakes, M., & Nijmeijer, K. (2014). Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, *455,* 254-270.
2. Guler, E., Zhang, Y., Saakes, M., & Nijmeijer, K. (2012). Tailor-made anion-exchange membranes for salinity gradient power generation using reverse electrodialysis. *ChemSusChem*, *5*(11), 2262-2270.
3. Guler, Enver. (2014). *Anion exchange membrane design for reverse electrodialysis. PhD. Thesis* [Universiteit Twente].
4. Lee YR., Kim J, Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. Korean Journal of Chemical Engineering, 30 (9), 1667–1680, 2013.
5. Li, R., Zhai, J. (2018). Hybrid nanochannel membrane based on polymer/MOF for high-performance salinity gradient power generation. *Nano Energy*, *53*(September), 643–649.
6. Jia, Z., Fan, Y. (2014). Blue energy: Current technologies for sustainable power generation from water salinity gradient. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *31*, 91– 100.
7. Kotoka, F., Merino-Garcia, I. (2020). Surface Modifications of Anion Exchange Membranes for an Improved Reverse Electrodialysis Process Performance: A Review. *Membranes 2020, Vol. 10, Page 160*, *10*(8), 160.
8. Othman, N. H., Kabay, N., & Guler, E. (2021). Principles of reverse electrodialysis and development of integrated-based system for power generation and water treatment: A review. *Reviews in Chemical Engineering*.
9. Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A.M., Garcia,(2019). Engineering UiO-66 Metal Organic Framework for Heterogeneous Catalysis. *ChemCatChem* 11, 899–923.

SÜPERHİDROFOBİK UV ABSORBER YÜZEY ÜRETİMİ

Sema Nur Belen [1,*], Uğur Cengiz [2] & Sermet Koyuncu [2]

[1] Enerji Teknolojileri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
semanurbelenn@gmail.com

Özet

Süperhidrofobik yüzeyler su ile temas açısı değeri >150° ve kayma temas açısı 10° ve altı yüzeyler olarak tanımlanır. Bu yüzeyler üzerindeki toz ve benzeri kirliliklerin su damlasının yüzeyde yuvarlanması ile yüzeyi temizlemesi sebebiyle kendi kendini temizleme özeliği kazanmaktadır. Süperhidrofobik yüzeylerin avantajını, alternatif ucuz çözelti prosesiyle ince filmleri üretebilen konguje polimerlerle modifiye düşünülmüştür. Konjuge polimerlerin ticari üyesi olan karbazol UV absorber özelliği sahiptir. Ve nötral basamakta şeffaf/renksiz formdadırlar. Bu sayede cam yüzeyine kaplandıklarında şeffaf/renksiz ve aynı zamanda UV ışığı geçirmeyen yüzey özelliği göstermektedir. Bu ince filmlerin kararlı morfolojisi cam yüzeyi ile etkileşimini arttırarak çapraz bağlanma prosesi için etkili bir çözümdür. Çapraz bağlanma reaksiyonlarında avantajlı olan Tiyol-en klik reaksiyondur. Sıcaklık olmadan UV ışık ile kolaylıkla gerçekleşebilmektedir.

Bu çalışmanın amacı UV absorber özelliği karbozolün siloksan yapılar ile fonksiyonlayarak, Allil yan zinciri olan siloksan grupla fonksiyonlanmış konjuge polimer sentezidir. Fluoroalkil silan ile siloksan yan gruba sahip konjuge polimer arasında sol gel yöntemi ile kondensazyon reaksyionu yapılacak ve floro-silan grup içeren konjuge bir polimer elde edilecektir. Yapının konjuge kısmı UV absorber özellikte olacak, floro-silan kısmı ise yapıya süperhidrofobiste katacaktır. Elde edilen konjuge kompozit film cam yüzeylere kaplanacak ve ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü ile temas açı değişimi ve yüzey karakterizasyonu yapılacaktır.

Problem Durumu

Konjuge polimerlerin (KP), yarı iletken özelliklerinin, polimerlere has esneklik, hafiflik, çözeltiden işlenebilme gibi özelliklerle birleştirilmesi sonucunda bu konudaki çalışmalar büyük ilgi görmektedir (Zhao vd., 2020). KP'ler pek çok uygulamada (ışık yayan diyotlari fotovoltoik hücreler, ince film transistörler, elektrokromik cihazlar gibi) kendilerine yer bulmaktadırlar (Yan vd., 2019; Zhao vd., 2019). Ancak yük taşıma mekanizmalarının bozulmasına neden olan kötü morfoloji, film yüzeyinde oluşan farklı yığılmalar ve düşük oksidatif kararlılık, konjuge polimerlerin ticarileşmelerinin yaygınlaşamamasına sebep olan dezavantajlarıdır (Zhao vd., 2020). Bu problem için, polimer omurgasındaki yük durumunun kontrol edilmesi ile polimerizasyon sonrası sınır moleküler orbitalleri ayarlamak için birçok çalışma yapılmaktadır. Diğer yandan, yüksek molekül ağırlığına sahip bir polimer ile kompozit yapılarak, bu problemin üstesinden gelinebilir. Bu yüzden bu projede hidrofobik doğası ve yüksek molekül ağırlığı ile yapıya sağlamlık kazandıracak FAS monomeri ile solgelt ekniği ile

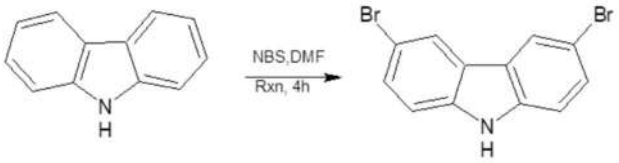
üretilecek floroalkil modifiye karbozal içeren konjuge kompozit yapısı UV bölgede absorplama özelliğine sahip olması ve süperhidorofobik özellik taşıması planlanmıştır.

Araştırma sorusu, "FAS içeren siloksan yapılı konjuge polimerler ile kendi kendini temizleyebilen UV absorber bir yüzeyin sol gel tekniği ile sentezlenebilir' mi?" şeklindedir. Bu araştırma sorusu üzerine denemeler kurgulanmıştır.

Yöntem

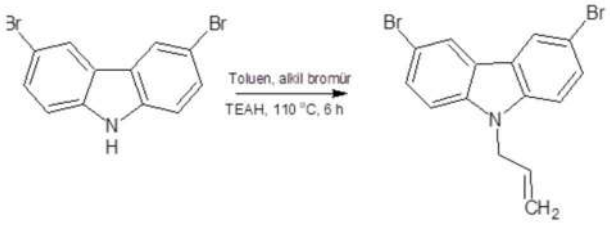
1. Basamak

3,6 Dibromokarbozol sentezi literatüre uygun olarak buz banyosu içerisinde, argon gazı altında karanlık bir ortamda gerçekleştirilmiştir. [1,2]. Ürünün % verim hesabı yapılmıştır. [5]



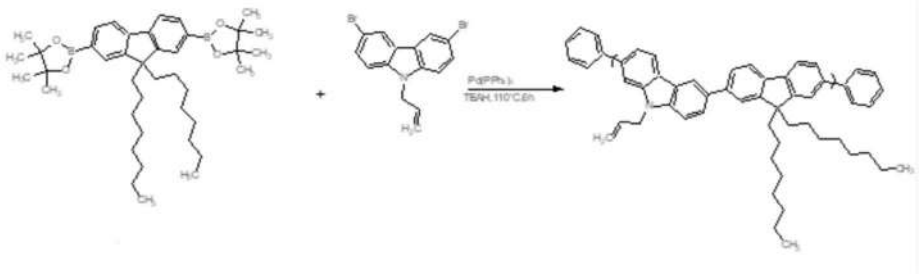
1.2 **2. basamak**

3,6 dibromo alkil karbazol sentezi literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. [5] Eklenen karbazol miktarının göre Allil karbazol ilavesi yapılmıştır. Elde edilen ürün kristallendirilerek saflaştırılmıştır. [5] Ürünün ağırlıkça % verim hesabı yapılmıştır. [5].



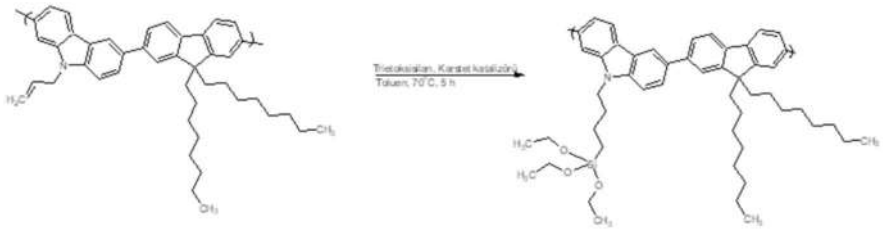
1.3. 3.Basamak

Suzuki polimerizasyonu ile 3,6 di bormokarbazol ile di boron esteri fonksiyonlu 9,9 dioktil floren konjuge polimer sentezi literatüre uyumlu bir şekilde sentezlenmiştir. [5] Polimerin uç grupları fenil gruplarının kapatılmasıyla sonlandırılmıştır. Ürün çöktürülüp filtre kağıdında süzülerek Soxlet cihazında fraksiyonlarına ayrılmıştır. Çözücüsü uzaklaştırılarak saf ürün elde edilmiştir. [5] Ağırlıkça % verim hesabı yapılmıştır. [5].



1.4. 4.Basamak

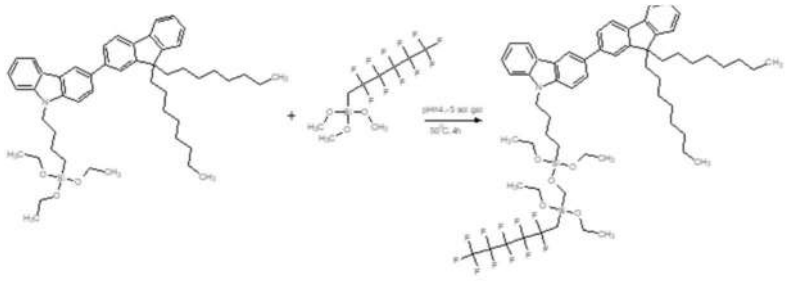
Reaksiyon Argon gazı ile doyurulmuş ortamda 3. basamakta üretilen konjuge polimer siloksan ile fonksiyonlandırılmıştır [5].



Reaksiyon sonunda Argon gazı ile süpürme işlemi yapılmıştır. Siloksan fonksiyonlu konjuge polimerin kararlılığı için kloroform içeren karanlık cam şişeye konularak polimer buzdolabında saklanmıştır. [5].

1.5.5 basamak

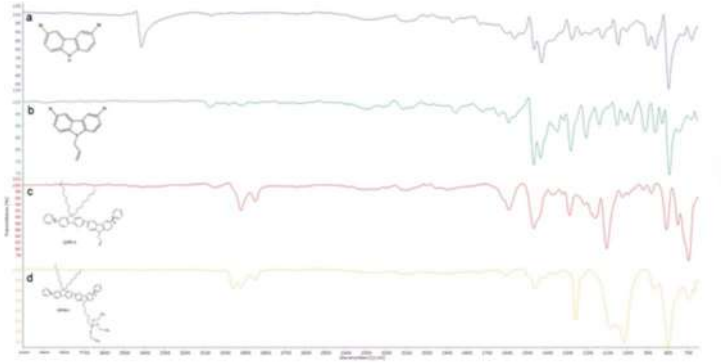
Siloksan fonksiyonlu konjuge polimer ile perfluoroalkil silan arasında solgel yöntemi ile kondensazyon reaksiyonu gerçekleştirecektir. Reaksiyonu sonucunda çapraz bağlı kompozit yapılar oluşacaktır. Ürün farklı oranlarda FAS içeren kompozit yapılar cam yüzeylere püskürtme ile kaplanacaktır.



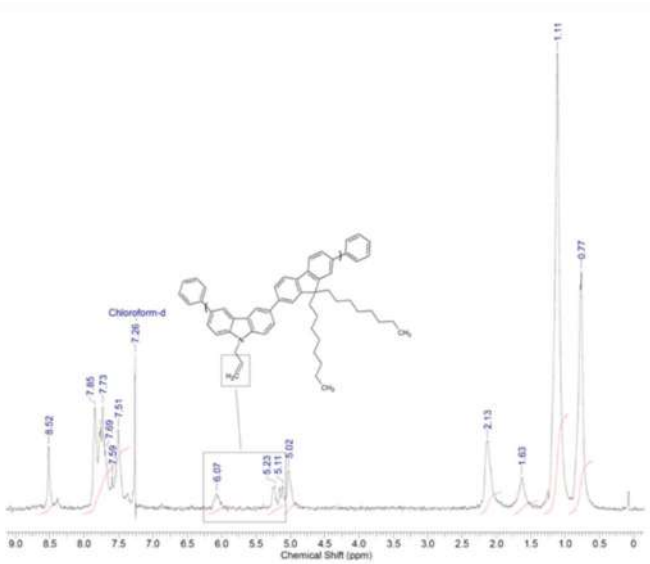
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Birinci basamakta karbazol bileşiğinin bromlanması sonucunda elde edilen 3,6-dibromokarbazol bileşiğinin FT-IR spektrumunda C-Br bağına ait spesifik pik 799 cm-1'de gözlenmiştir (Şekil 1a). İkinci basamakta karbazol N-H grubunun alkil grupları ile sübstitüe edilmesi sonucunda 3416 cm-1'de gözlenen N-H pikinin tamamen kaybolduğu ve bağlanan alifatik gruplara ait piklerin ise 3000 cm-1'in altında oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 1b). CFP polimerinin eldesi sonucunda piklerin yayvanlaştığı gözlenmiş ve floren grubundaki uzun alkil zincirlerine ait pikler 2970 ve 2850 cm-1'de şiddetli bir

şekilde gözlenmiştir. Sonuç ürünü olan CFP-Si'in FT-IR spektrumunda bağlanan Si-O gruplarına ait pikler yayvan ve şiddetli bir şekilde 1100 ve 1020 cm-1'de gözlenmiştir. FT-IR verileri reaksiyonların başarılı bir şekilde gerçekleştiği konusunda bize bir fikir verse de nihai sonuç 1H-NMR spektrumlarından elde edilmiştir.

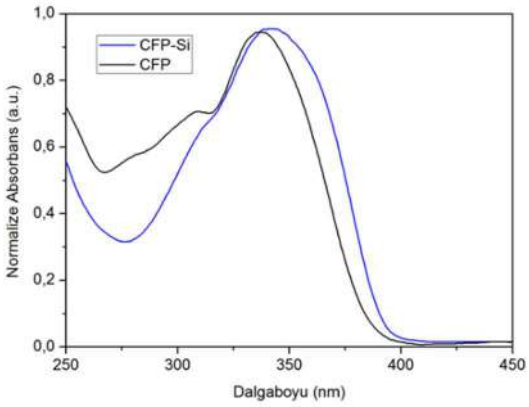


CFP'nin polimerizasyonunda kullanılan çıkış bileşiği 3,6-dibromo-N-allilkarbazol'ün (DBAC) 1H-NMR spektrumuna bakıldığında, karbazol halkasına ait üç adet Ha, Hb, ve Hc proton siyalleri sırası ile 8.12, 7.52 ve 7.23 ppm de açıkça görülmektedir. Karbazol azotuna bağlı N-CH2 protonları azot atomunun elektronegativitesinden dolayı indüktif etki gerçekleştirmesi hem de allil grubuna komşun olması sebebi ile, -CH2 üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltması sonucunda 4.84 ppm gibi yüksek bir değerde kimyasal kayma göstermiştir. Uç allil grubuna ait spesifik üç adet proton ise 5.92, 5.17 ve 4.96 ppm'de açıkça görülmektedir (Şekil 2).



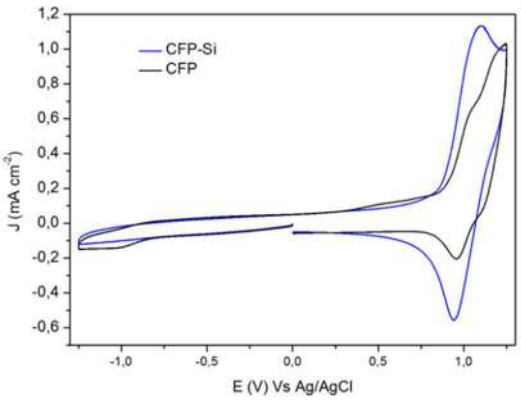
Sentezde elde edilen ürün spesifik uç allil gruplarına ait 3 adet proton 6.07, 5.23 ve 5.11 ppm'de görülmektedir. Bunun haricinde karbazol grubuna bağlı N-CH2 protonu 5.02 ppm gibi bir kimyasal kayma ile gözlenmektedir. Polimer biriminin tekrarlanan aromatik yapısındaki en spesifik proton, karbazol birimi üzerindeki bağlanmanın gerçekleştiği 3,6 pozisyonlarına komşu 4,5 protonlarıdır. Simetrik olan bu protonların piki tekli (singlet) olarak 8.52 ppm'de gözlenmiştir. Diğer aromatik

gruplara ait protonlar 7.58-7.51 aralığında, alifatik gruplara ait protonlar ise 2.13-0.77 aralığında beklendiği şekilde gözlenmiştir (Şekil 3).



Burada DCM içerisinde gerçekleştirilen ölçümlerde CFP-1 polimerinin 400 nm'ye kadar absorpsiyon yaptığı ve sadece UV bölgede aktif olduğu görülmektedir. Silanlama sonucunda ve elde edilen CFP-Si polimerinin yan grubundaki oksijen atomunun konjuge zincir ile etkileşimi sonucunda bir miktar batokromik kaymanın gözlendiği ve UV bölgeyi daha kapsamlı absorbladığı gözlenmiştir.

CFP polimerinin CV voltamogramına bakıldığında 0.8V civarından başlayan çoktu tersinir bir yükseltgemenin olduğu görülmektedir. CFP polimerinin Siloksan ile fonksiyonlandırılması sonucunda elde edilen CFP-Si polimerinde yan gruptaki oksijen atomlarının konjuge zincir ile etkileşerek meydana getirdiği dopant etkisinden dolayı yükseltgenmenin 0.7V civarlarından başladığı görülmektedir. Sonuçta silanlama sonucunda daha düşük potansiyelde yükseltgenebilen ve tersinir yükseltgenme davranışına sahip olan bir polimer elde edilmiştir. (Şekil 4)



Anahtar Kelimeler: Uv absorber, süperhidrofobik

Teşekkür

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: **FBA-2022-4100**

Kaynakça

1. Zhao, CX., Chen, ZP., Shi, R., Yang, X.F., Zhang, TR. 2020 "Recent Advances in Conjugated Polymers for Visible-Light-Driven Water Splitting", Advanced Materials, 1907296.

2. Yan, S., Wei Li, W., Bi, H., Wang, M., D., Wei, Q.,Wang, S., Wangab, Z., Zhang, M. 2019. "Wettability control of conjugated polymer films by electric-field polarization technique", Chem. Comm. 55, 3274

3. Zhao, CX., Chen, ZP., Shi, R., Yang, X.F., Zhang, TR. 2020 "Recent Advances in Conjugated Polymers for Visible-Light-Driven Water Splitting", Advanced Materials, 1907296.

4.Fabre-Francke, I., Zagorska, M., Louarn, G., Hapiot, P., Pron, A. and Sadki, S., "Synthesis, electrochemical and spectroscopic investigations of New NBEDOT derivatives containing anil substituted carbazole subunits", Electrochim. Acta, 53 (22), 6469–6476, (2008)

5. Berton, N., Fabre-Francke, I., Bourrat, D., Chandezon, F. And Sadki, S., "Poly(bisthiophene-carbazole-fullerene) Double-Cable Polymer As New Donor-acceptor Material: Preparation and Electrochemical and Spectroscopic Characterization", J. Phys. Chem. B, 113 (43), 14087–14093, (2009)

6. Meriç, Ç. (2018). Yan grubu fonksiyonlandırılabilir karbazol – floren birimleri içeren bir elektroaktif polimerin sentezi ve karakterizasyonu. Çanakkale Onsekiz Mart üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kimya A.B.D.-Yüksek Lisans Tezi (Yök Tez No: 527676)

BOYAYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN MAKİNE ÖĞRENMESİYLE ANALİZİ

Fadimenur Uslu*, İlknur Boyan, Burcu Oral, Neslihan Şener & Ramazan Yıldırım

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
fadius17@gmail.com

Özet

Son yıllarda, fosil yakıtların doğaya ve canlılara olan olumsuz etkisi giderek daha fazla görülmüş, temiz ve sürdürülebilir enerji üretimi önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Fotoelektrik etki ve boya kullanımını birleştirerek güneş ışığını elektriğe dönüştürebilen boyaya duyarlı güneş hücrelerini konu alan bu çalışmada, toplam 102 makaleden alınan 525 veri analiz edilmiştir. Veriler 2009 ve 2022 yılları arasında yapılan çalışmalardan alınmıştır. Boyaya duyarlı güneş hücrelerinde ışığa duyarlı bir boya ile kaplanmış yarıiletken tabaka, elektrolit ve iletken elektrotlar bulunmaktadır. Bu hücrelerinin performansı, kullanılan elektrot malzemesi, boya çeşidi ve elektrolit sıvısı gibi etkenler göz önünde bulundurularak makine öğrenmesi yöntemiyle analiz edilmiştir. Hücrelerin verimliliği, dolgu faktörü, açık devre gerilimi ve kısa devre akım yoğunluğu rassal orman yöntemiyle tahmin edilmiştir. Bu tahminler öğrenme seti için sırasıyla %85, %82, %91 ve %91 ve test seti için %61, %43, %77 ve %61 kesinliğe sahiptir. Tahmin edilen çıktı değişkenine göre performansa en çok etki eden girdi değişkenleri hücre verimliliği modeli için boya çözücü sıvıların derişimi (%10,9), dolgu faktörü ve açık devre gerilimi modelleri için ışık yoğunluğu (%10,1 ve %27,1) ve kısa devre akım yoğunluğu modelinde elektrolit olarak kenodeoksikolik asit kullanımı (%27,1) olarak bulunmuştur.

Problem Durumu

Artan enerji talebi ve atmosferde biriken sera gazları göz önünde bulundurulduğunda, sınırlı ömrü olan fosil yakıtların kullanımı tehlikeli bir seviyeye ulaşmıştır. Güneş enerjisi ise temiz, kolay ulaşılabilir ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olup güneş hücrelerinde fotovoltaik etki kullanılarak elektriğe dönüştürebilmektedir [1]. Boyaya duyarlı güneş hücreleri, yüksek enerji dönüşümü verimliliği, üretim maliyetinin düşüklüğü ve geniş kullanım alanlarına sahip olması gibi nedenlerle tercih edilmektedir. İki foto-elektrot arasında boya ve elektrolit sıvısından oluşan bu güneş hücrelerinde, hücreye gelen foton, boyadan bir elektron koparıp hücre içinde bir akım başlatmaktadır [2]. Önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından olan güneş ışığının kullanıldığı bu yöntem doğaya ve canlılara zarar vermeden, temiz bir şekilde enerji üretmenin en etkili yollarından biridir. Transparan yapısı, ayarlanabilir renk çeşitliliği ve düşük ışık yoğunluğunda bile enerji veriminin yüksek olması nedeniyle boyaya duyarlı güneş hücreleri dikkat çekmektedir [3]. Yarı iletken malzemeden üretilen elektrotun yüzeyinde boya emilimini artırmak [4], karşıt elektrot için geleneksel ağır metal içeren ve düşük kararlılıkta olan malzemelerden farklı bir malzeme bulmak [5] güneş hücrelerinin performansını artırmak için oldukça kritiktir. Karşıt elektrotu, elektrot sıvısını, boya çözücü sıvıların derişimini veya elektrotların üretim şeklini değiştirerek

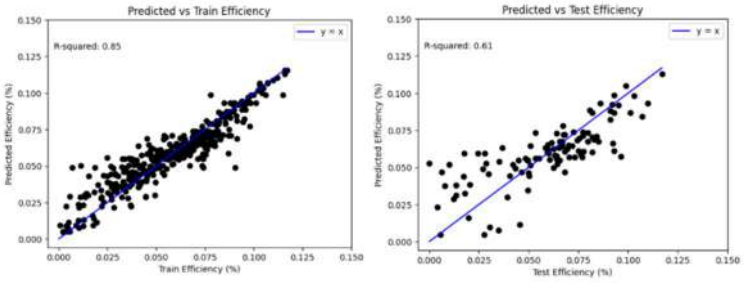
çok daha yüksek verimli hücreler sentezlenebileceği görülmüştür. Bu çalışmada boyaya duyarlı güneş hücrelerinin performansına etki eden faktörler makine öğrenmesi metotlarıyla incelenmiştir.

Yöntem

2009 yılından 22022 yılına kadar literatürden (102 makale) veriler toplanarak, 525 veri noktasından oluşan bir veri seti elde edilmiş ve modellenmiştir. Veri seti kullanılarak, elektrolit malzemesi, boya çeşidi, engelleyici katman kalınlığı, elektrolit sıvısı ve karşıt elektrot malzemesi gibi değişkenlerin hücre performansına etkileri makine öğrenmesi kullanılarak modellenmiştir. Boyaya duyarlı güneş hücrelerinin performansının değerlendirilmesi için hedef değişkenler sırasıyla hücre verimliliği (%), dolgu faktörü, açık devre gerilimi (VOC) ve kısa devre akım yoğunluğu (JSC) kullanılmıştır. Makine öğrenmesi analizi, rassal orman (Random Forest) yöntemiyle Pyhton programlama dilindeki *RandomForestRegressor* paketi kullanılarak yapılmıştır. Tüm veriler, %80'i öğrenme kalan %20'si test olacak şekilde rastgele bir şekilde bölünmüştür. Rassal orman modelin kullanılan karar ağaçlarının sayısı olan *n_estimators* ve ağaçlardaki dallanma derecesini belirleyen *max_depth* parametrelerini hesaplarken çapraz doğrulama yöntemi kullanılmış, öğrenme setindeki verileri tahmin ederken en düşük kök ortalama kare hatasını veren değerler bulunmuştur. Çapraz doğrulama yöntemindeki katlama sayısı 5 olarak kabul edilmiştir. Model kurulmadan önce *MinMaxScaler* kullanılarak sayısal veriler 0 ve 1 arasında ölçeklendirilmiş ve tahminler buna göre yapılmıştır. Sayısal olmayan veriler ise tek-etiket kodlama (one-hot encoding) yöntemiyle sayısal verilere dönüştürülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Şekil.1.'de sonuçları görüldüğü gibi, hücre verimliliği için hem öğrenme hem de test seti için tahmin gücü yüksek modeller oluşturulmuş, elde edilen sonuçlar için kök ortalama kare hataları sırasıyla 0,0097 ve 0,0168 olmuştur. Öğrenme ve test veri setlerindeki kök ortalama kare hataları dolgu faktörü modelinde 0,05 ve 0,10; açık devre gerilimi modelinde 0,03 ve 0,04; kısa devre akım yoğunluğu modelinde ise 1,58 ve 3,29 olarak bulunmuştur. Model oluşturulurken hücre verimliliği modeli için en uygun karar ağacı sayısı 50, bu ağaçların dallanma derecesi de 15 olarak hesaplanmıştır. Bu parametreler dolgu faktörü modelinde 100 ve 15, açık devre gerilimi modelinde 50 ve 15, son olarak kısa devre akım yoğunluğu modelinde de 50 ve 15 olarak bulunmuştur. Bu hesaplamaların tamamı çapraz doğrulama yöntemiyle yapılmıştır.



Şekil. 1. Boyaya duyarlı güneş hücrelerinin verimliliğine dair tahmin sonuçları (a) öğrenme (b) test seti

Hücre verimliliğini belirleyen en önemli etmenler incelendiğinde ilk üç sırada %10,9'la boya çözücünün derişimi, %8,3'le engelleyici katmanın kalınlığı ve %7,6'yla engelleyici katmanın derişimi gelmektedir. Bu sonuçlar dolgu faktörü modeli için en önemli faktörler %10,1'le ışık yoğunluğu, %9,5'le karşıt elektrotta indirgenmiş grafen oksit kullanımı ve %9,3'le karşıt elektrotta karbon nitrit kullanımı olmuştur. Açık devre gerilimi modelindeki en önemli faktörler ise %27,1'le ışık yoğunluğu, %7,1'le N179 boya çeşidinin kullanımı ve %6,7'yle asetonitril boya çözücüsünün kullanılmasıdır. Son olarak kısa devre akım yoğunluğu modelinde %23,8'le elektrolit olarak kenodeoksikolik asit kullanımı, %6,5'le karşıt elektrot sentezleme yöntemi olarak elektrokimyasal çökeltme ve %5,3'le boya çözücüsü derişimi en önemli faktörler olarak sıralanmıştır.

Sonuç itibariyle, test veri setine ait hedef değişkenlerin tahmininde elde edilen kök ortalama kare hataları beklendiği üzere öğrenme setine göre yüksek çıkmaktadır. Ancak oluşturulan modellerin test setindeki verileri ilk defa gördükleri dikkate alındığında, tahmin yeteneklerinin yüksek olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Sürdürülebilirlik/Boyaya Duyarlı Güneş Hücreleri/Makine Öğrenmesi

Kaynakça

[1] Norizan, Natashah, Mohamad, Salwani, Idris, Norhafizah, Magiswaran, Kaiswariah, Mahmed, Norsuria, Abas, Zuraida. "Electrical Performance of Curcuma Longa Extract Dye Using SnO2- Based Photoanode Dye-sensitized Solar Cell." Penerbit Universiti Malaysia Perlis (UniMAP), 2022.

[2] Wu, Xia, et al. "The Effect of Photoanode Thickness on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Containing TiO2 Nanosheets with Exposed Reactive {001} Facets." Journal of Materials Research, vol. 28, no. 3, 2013, pp. 475–479.

[3] Shaban, Roy, Vats, Pandey. "Bifacial Dye-sensitized Solar Cells Utilizing Green-Colored NIR Sensitive Unsymmetrical Squaraine Dye." Jpn. J. Appl. Phys, 2022, 61, SB1005.

[4] Daoud, Cheknane, Meftah, Nunzi, Hilal. "Dye-sensitized Solar Cell Performance Improvement by Dye-solvent Polarity and Redox Mediator Potential Alignment." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 441, 2023, 114732, ISSN 1010-6030.

[5] Syed, Feng, Fahad, Sahito, Huang. "Carbon Nanomaterials Staked with Nonwoven (EG/PAN/CQDs) Composite as a Counter Electrode for Enhanced Photons and Photocatalytic Efficiency." Front. Energy Res. 10:1025045, 2023.

ZnO KATKISI İLE ÜRETİLEN GRAFEN ESASLI KÜKÜRT KOMPOZİT KATOTLARIN Lİ-S PİLLERDE UYGULAMASI

Şeyma Dombaycıoğlu [1,*] & Hilal Günsel [2]

[1] Kimya Sakarya Üniversitesi
[2] Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
sdombaycioglu@sakarya.edu.tr

Özet

Günümüzde elektrikli araçların kullanımının giderek yaygınlaşması sonucu uygun boyuta sahip, yüksek enerji yoğunluklu enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi oldukça önem arz etmektedir [1]. Mevcut pil sistemleri arasında lityum sülfür (Li-S) piller 2600 $Whkg^{-1}$'lık oldukça yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasının yanı sıra 1670 $mAhg^{-1}$ değerinde gravimetrik kapasite sunmaktadır. En son teknoloji ürünü Li-iyon pillerin en fazla 200 $Whkg^{-1}$ enerji yoğunluğu sağladığı düşünüldüğünde, Li-S piller özellikle büyük kapasite ve uzun pil ömrü gerektiren uygulamalar için dikkat çekmektedir. Buna ilaveten kükürt doğal bolluğu, düşük maliyeti ve düşük toksisitesi sebebiyle de pil sistemlerinde kullanımı açısından avantaja sahiptir [2]. Bu avantajlı özelliklerinin yanı sıra Li-S pil sisteminde çözülmesi gereken bazı sorunlar mevcuttur. Bahsi geçen problemlerden en önemlisi polisülfürlerin sıvı elektrolitte çözünerek anot ve katot arasında mekik hareketi gerçekleştirmesidir. Bu aşamada aktif madde kaybı da yaşanır ve sonuç olarak pilde kapasite kaybı meydana gelmektedir [3]. Geçiş metal oksit türleri polar yapıda olması sebebiyle yine polar yapıdaki polisülfür iyonları ile etkileşerek adsorplamaktadır. Bunun sonucunda polisülfür göçünün önüne geçilebilmektedir [4]. Bu çalışmada, mekik etkisini azaltarak daha yüksek pil kapasitesine ve çevrim ömrüne sahip olabilmesi amacıyla, kükürtlü katot yapısı çinko oksit (ZnO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) içeren ZnO/rGO/S kompozit elektrotlar şeklinde üretilmiştir.

Problem Durumu

Elektrikli araçların kullanımına dayalı ulaşım sistemlerinin günümüzde yaygın olarak uygulanması, düşük maliyet, uygun boyut ve uzun menzile sahip araçların üretilmesi, yüksek enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesini gerektirmektedir. Mevcut pil sistemlerinden Li-S piller, en gelişmiş Li-iyon pillerine kıyasla oldukça yüksek değerlerde öngörülen spesifik şarj (1672 $mAhg^{-1}$) ve spesifik enerji (2500 $Whkg^{-1}$) değerlerine sahip olması sebebiyle yeni nesil lityum piller için en umut vaad eden sistemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır [5]. Kükürtün yerkabuğunda bolca bulunması düşük maliyetle elde edilebilmesini sağlamaktadır. Buna ilaveten, çok düşük toksisitesi kükürt için bir diğer önemli özellik olarak sayılabilir [6]. Ancak tüm bu bahsi geçen avantajlarının yanı sıra Li-S pillerin ticarileştirilmesinden önce çözülmesi gereken birtakım sorunlar mevcuttur. Bunlardan en önemlisi "mekik etkisi" olarak bilinen olaydır. Mekik etkisi, ara ürün olarak oluşan çözünür polisülfürlerin elektrolit vasıtasıyla anot tarafına geçmesini ve bunun sonucunda anot yüzeyinde çözünmez Li2S oluşturarak anot yüzeyini pasivize etmesini ifade etmektedir. Ayrıca bu esnada aktif madde kaybı da gözlenmektedir. Sonuç olarak bu durum pilde kapasite kaybına sebep olmaktadır [7]. Bu sebeple, Li-S

pillerdeki mevcut sorunların üstesinden gelebilmek için öncelikle ele alınması gereken konu polisülfür göçünün önüne geçebilmektir. Bu çalışmada, polisülfür adsorplayıcısı olarak görev alacak geçiş metal oksit türlerinden ZnO kullanılmıştır. Polar yapılı metal oksitin polar yapılı polisülfür iyonları ile etkileşerek adsorplaması sonucunda polisülfür göçünün önüne geçilebilmektedir. Böylece mekik etkisinin azaltılması ve pil kapasitesinin arttırılması hedeflenmiştir. Yüksek kapasiteli ve kararlı Li-S pillerin üretimi için iletken karbon kaynağı olan indirgenmiş grafen oksit ile nano boyutlu çinko oksitin S ile kompoziti (ZnO/rGO/S) esnek, bağlayıcısız ve serbest kağıt formunda özgün bileşimde üretilmiş ve CR2032 düğme pilleri basılarak karakterize edilmiştir.

Yöntem

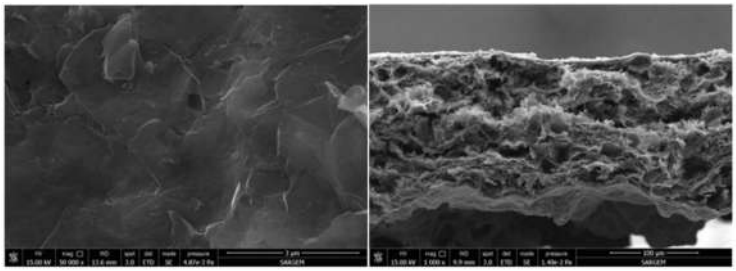
Bu çalışmada, Li-S pillerde dezavantaj olarak bilinen mekik etkisinin önüne geçilebilmesi amacıyla polisülfür adsorplama kabiliyetine sahip metal oksit türlerinden ZnO ve aktif madde olarak elementel kükürtün indirgenmiş grafen oksit (rGO) katmanları arasına dekorasyonu ile ZnO/rGO/S (çinko oksit / indirgenmiş grafen oksit / kükürt) kompozit kağıt elektrotların üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk aşamada ZnO nanotozu prekürsor olarak $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve jelleştirici ajan olarak gliserin kullanılarak sol-jel yöntemi ile sentezlendi [8]. Grafit tozundan yola çıkılarak grafen oksit üretimi Hummers metodu uygulanılarak gerçekleştirilmiştir [9]. Elde edilen grafen oksit etanol içerisinde ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuş ve homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Grafen oksitin indigenmesi için hidrazin çözeltisi, sonrasında ise ZnO tozu ve elementel kükürt sırasıyla ilave edilmiş ve her aşamada ultrasonikasyon işlemine devam edilmiştir. Bu işlemler sonucunda homojen bir süspansiyon elde edilmiştir. Bu homojen süspansiyon PVDF membran filtreden vakum filtrasyon sistemi ile süzülmüştür. Elde edilen kağıt yapısı kurutulduktan sonra membran filtreden sıyrılarak ZnO/rGO/S kompozit katotların üretimi gerçekleştirilmiştir. Son olarak esnek yapılı kağıt 155 oC'de ısıl işleme tabi tutularak kükürt tamamen yapı içerisine emdirilmiştir. X-ışını difraksiyonu (XRD), alan emisyon tabancalı taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) ve Fourier transform infrared spektroskopi (FT-IR) ile ZnO/rGO/S kompozitin karakterizasyonları yapılmıştır. Sonrasında, ZnO/rGO/S kompoziti ile CR2032 düğme piller basılarak elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Li-S pillerde gözlenen kapasite kaybının en önemli sebeplerinden biri olarak bilinen mekik etkisinin önüne geçilmesi amacıyla geçiş metal oksit olarak ZnO içeren grafen esaslı kükürt kompozit katodun üretimi gerçekleştirilmiştir. Katotta kullanılan kükürt aktif maddesinin yalıtkan özellikte olması sebebiyle, elektriksel iletkenliği geliştirmek amacıyla karbon esaslı materyal türünden olan tabakalı indirgenmiş grafen oksit kullanılmıştır. İletkenliğin geliştirilmesinin yanı sıra grafen katmanlarının polisülfür tuzaklama özelliğinden de yararlanılmıştır. Geçiş metal oksitlerinden ZnO, polar yapıdaki polisülfürlerle etkileşimi sayesinde polisülfür adsorbenti olarak kullanılmış ve Li-S pilde kullanılmak üzere serbest ZnO/rGO/S kompoziti geliştirilmiştir.

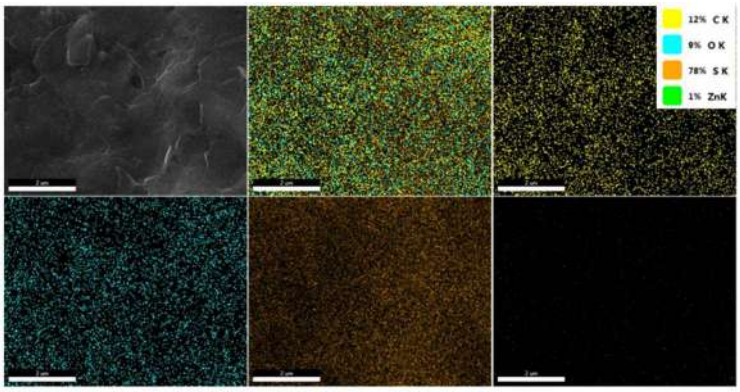
Şekil 1'de ZnO/rGO/S kompozit katodun yüzey ve kesit FEG-SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 1.a'da ZnO/rGO/S kompozit katodun yüzey yapısı incelendiğinde küresel tanecikli ZnO nanopartiküllerin tabakalı yapıdaki grafen oksit tarafından tamamen sarıldığı görülmektedir. Şekil

1.b'de ZnO/rGO/S kompozit katodun kesit görüntüsüne bakıldığında ise iki boyutlu karbon atomlarının dizilişiyle oluşmuş grafenin tabakalı yapısı görülmekte ve yapının mezoporöz olduğu anlaşılmaktadır. Katot yapısının bu şekilde poröz yapıda olması polisülfürlerin tuzaklanmasına olanak sağlayacağı için Li-S pilde istenmeyen durum olan polisülfürlerin mekik hareketinin önüne geçilebilmesi için gerekli kompozit katot yapısının elde edildiği de buradan anlaşılmaktadır.



Şekil 1. ZnO/rGO/S kompozit katodun a) yüzey ve b) kesit FEG-SEM görüntüleri.

Şekil 2'de ZnO/rGO/S kompozit katodun elementel haritalaması görülmektedir. Elementel haritalamada kompozit katot içeriğindeki Zn, C, O ve S elementleri farklı renkler ile görüntülenmiştir. Kükürtün yapıya tamamen emdirilmiş olduğu, içeriğinde safsızlık bulunmadığı ve bileşenlerin yapı içerisinde homojen dağıldığı açıkça görülmektedir. Ayrıca ZnO/rGO/S kompozit katodunda elementlerin yüzde bileşimlerinin de beklenen seviyelerde olduğu görülmektedir.



Şekil 2. ZnO/rGO/S kompozit kâğıdın EDS görüntüleri.

ZnO/rGO/S içerikli kompozit katota uygulanan FT-IR analizi sonucunda grafen oksitte bulunan fonksiyonel gruplardan O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolduğu ve karboksil grubuna ait pik şiddetinin ise azaldığı görülmüştür. Buradan yapıda bulunan grafen oksidin indirgenme işleminin yeterli seviyede gerçekleştirildiği anlaşılmaktadır. Kompozit katodun XRD difraktogramında ise ZnO, S ve karbona ait ana piklerin kompozit yapıda olduğu ve yapının safsızlık içermediği görülmektedir. Sonuç olarak ZnO/rGO/S kompozit katot üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Lityum sülfür (Li-S) piller, polisülfür adsorbanı, ZnO/rGO/S kağıt katot, CR2032 düğme pil

Kaynakça

[1] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li–O2 and Li–S batteries with high energy storage, Nature Materials. 11 (2012) 19–29.

[2] 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.

[3] S. Urbonaite, T. Poux, P. Novák, Progress Towards Commercially Viable Li–S Battery Cells, Advanced Energy Materials. 5 (2015) 1500118.

[4] X. Liang, C.Y. Kwok, F. Lodi-Marzano, Q. Pang, M. Cuisinier, H. Huang, C.J. Hart, D. Houtarde, K. Kaup, H. Sommer, T. Brezesinski, J. Janek, L.F. Nazar, Tuning Transition Metal Oxide–Sulfur Interactions for Long Life Lithium Sulfur Batteries: The "Goldilocks" Principle, Advanced Energy Materials. 6 (2016) 1501636.

[5] X. Ji, L. F. Nazar, Advances in Li–S batteries, Journal of Materials Chemistry. 20 (2010) 9821–9826.

[6] M.R. Kaiser, Development of Cathode Materials for Room Temperature Lithium/Sulfur Batteries, University of Wollongong, 2017.

[7] 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.

[8] H. Köse, Ş. Dombaycıoğlu, A.O. Aydın, Graphene-based architectures of tin and zinc oxide nanocomposites for free-standing binder-free Li-ion anodes, International Journal of Energy Research. 42 (2018) 4710–4718.

[9] W.S.H. Jr, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, ACS Publications. (2002).

GİYİLEBİLİR ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN PANI–MnO_2 NANOKOMPOZİTİ ÜZERİNE VANADYUM OKSİTİN SİSTEMATİK ETKİSİ

Melisa Öğretici [1,*] & Sinem Ortaboy Sezer [2]

[1] Kimya Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Fizikselkimya Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
melisa.ogretici@ogr.iuc.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, yeni nesil enerji depolama ünitelerinden olan süperkapasitör sistemleri için, giyilebilir platformlarda kullanılabilecek, esnek, ucuza mal edilebilen, kolay işlem basamaklarıyla hazırlanabilen, enerji ve güç yoğunlukları yüksek elektrotların hazırlanması hedeflenmiştir. Tekstil temelli alt tabakalar üzerine elektroaktif malzemeler kaplanarak geliştirilen elektrotlar ile hazırlanan enerji depolama cihazları, çeşitli akıllı sistemlere başarılı bir şekilde entegre edilebilmektedir. Bu elektrotlar yüksek mekanik esneklik, rahatlık hissi ve nefes alabilirlik sağladıklarından, giyilebilir elektroniklerde büyük ilgi görmektedir. Süperkapasitörlerde, çalışma prensibi kullanılan elektrotlarla yakından ilişkili olup, redoks reaksiyonları gerçekleşen elektroaktif malzemelerde faradayik taşınımlar, karbon türevi malzemeler kullanılarak hazırlanan elektrotlarda ise elektrostatik etkileşimler rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, anilin monomeri kullanılarak iletken polianilin (PANI) sentezlenmiş, Mn oksit ve vanadyum oksit katkısıyla hibrit nanokompozitler oluşturulmuştur. Nanokompozitler iletken tekstil materyali üzerine hidrotermal yöntemle tek aşamada kaplanmıştır. Hazırlanan elektrot malzemelerinin morfolojik karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu (SEM), kimyasal karakterizasyanu ve oksidasyon basamakları X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), x-ışını difraksiyonu (XRD) ve Difüze reflektans Fourier Transform Spektroskopisi (DRIFT) gibi tekniklerle belirlenmiştir. Karakterizasyonları yapılan elektrotların elektrokimyasal olarak performansları 3 elektrotlu sistemle, süperkapasitör prototipleri 2 elektrotlu sistemle incelenmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyonlar ve enerji-güç karakteristikleri çevrimsel voltametri (CV), kronopotansiyometri (GCD), empedans spektroskopisi (EIS) gibi elektrokimyasal yöntemler ile değerlendirilmiştir.

Problem Durumu

Dünya çapında enerji üretiminin ağırlıklı olarak fosil kaynaklı yakıtlar üzerinden sağlanması çevresel açıdan büyük risk oluşmakta ve bu kaynakların kullanımına devam edilmesinin gelecek yüzyılda geri dönülemez çevre felaketlerine yol açacağı ön görülmektedir. Bu nedenle tüm dünyada, fosil yakıtlara alternatif olabilecek yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim hız kazanmıştır (Zou ve diğ. 2016). Bu amaçla yenilenebilir enerji kaynağı olarak, rüzgâr, hidrotermal, güneş, dalga vb. kullanımı ön plana çıkmıştır. Ancak bu kaynakların kesikli olması, zaman içinde yoğunluklarının değişmesi nedeniyle, elde edilecek enerjinin depolanması büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle son zamanlarda enerji depolama

sistemleri üzerinde, özellikle süperkapasitörler ile ilgili yapılan araştırmalara ağırlık verilmiştir. Her geçen gün, bu sistemlerin boyutlarının küçültülmesi, kullanım özelliklerine göre işlevsellik kazandırılması, daha ucuza ve daha kolay işlem adımlarıyla üretilebilmesi için hazırlanan malzemeler ve elektrotlar geliştirilmektedir.

Polimer türevli nanokompozit malzemeler, hafıza ve enerji depolama cihazları, akıllı cam sistemleri, otomotiv endüstrisi, elektrolüminesans gösteren cihazlar, ambalaj endüstrisi olmak üzere, birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin en önemli avantajları katkılama yapılarak istenen spesifik özelliklerin sağlanabilmesidir. Bu katkı maddelerine örnek olarak nano boyutlardaki metal oksitler/hidroksitler, karbon nanotüpler, nanokiller, grafen-grafen oksit türevleri, kalkojenler gibi malzemeler verilebilir. Yüksek elektriksel ve termal iletkenlikleri, yapısal kararlılıkları, iyi mekanik dayanım gibi özellikleri mevcut enerji depolama cihazlarının iyileştirilmesi için umut vadedicidir (Ortaboy ve diğ., 2017; Liu ve diğ., 2015; Li ve diğ., 2016).

Bu çalışmada, içerdikleri pi bağları nedeniyle kolay redoks reaksiyonları veren PANI, çok sayıda redoks basamaklarına sahip mangan ve vanadyum oksitlerin etkileşimleri incelenecektir. Özellikle mikro, nano boyutlardaki vanadyum türevli bileşiklerin yüksek yüzey alanı ve elektrik iletkenliğine sahip olması ve iyi döngü kararlılığı göstermesi en önemli avantajlardandır. Ancak bu bileşikleri sentezleme yöntemi çok karmaşık olup pahalı yöntemlere ihtiyaç duyulması dezavantajlı yönlerdendir. Bu nedenle, vanadyum bazlı hibrit kapasitör malzemelerini sentezlemek için basit ve kontrol edilebilir bir yöntemin benimsenmesi gerekmektedir (Horng ve diğ, 2010; Chen ve diğ., 2022; Ding ve diğ. 2013).

Yöntem

Enerji depolama ve üretimi amacıyla kullanılacak elektrotlar hazırlanırken akım toplayıcı olarak karbon türevi tekstil malzemelerden yararlanılmıştır. Bu malzemeler yüksek biyouyumlu, sağlam, elektriksel iletkenlik değeri yüksek, kimyasal olarak kararlı ve hafif malzemeler olup özellikle giyilebilir platformlarda tercih edilen katma değerli malzemeler arasında yer almaktadır. Özellikle, enerji üretimini giyilebilir platformlarda karşılayabilmek amacıyla karbon kumaştan yararlanılmıştır. Bu amaçla, 2x1 cm^2 boyutundaki karbon kumaşlar temizleme ve yıkama işlemlerinden sonra, anilin monomeri ve Mn tuzu içeren sulu çözelti, NH_4F ve üre gibi katkılar ilave edilerek hidrotermal olarak teflon kaplar içine konarak yaklaşık 120 ^oC sıcaklıkta 12 saat bekletilmiştir. Elde edilen elektrotlar yıkanıp sabit tartıma getirildikten sonra deneylerde kullanılmıştır. Yüzey analizi için SEM tekniği, yapısal karakterizasyonlar için Infrared Spektroskopisi, XRD, XPS, gibi yöntemler kullanılmıştır. Süperkapasitör olarak hazırlanacak prototiplerin kimyasal olarak kararlılığı, şarj/deşarj oranı, kullanım ömrü, verimi, kapasitansı gibi bilgiler elektrokimyasal yöntemlerle sağlanmış olup CV, GCD ve EIS gibi elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. Bu tekniklerin uygulanmasıyla spesifik kapasitans, şarj-deşarj profilleri, çevrim ömrü, enerji ve güç yoğunluğu belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara tamamlayıcı bilgi sağlaması açısından elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği kullanılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği ile gerçekleştirilen morfolojik analizlerde vanadyum kaplanmadan hazırlanan PANI-MnO2@CC elektrotların yüzeylerinin oldukça pürüzlü olduğu görülmektedir. Elektrot yüzeyinde ortalama tanecik çapları 80 nm'den oluşan MnO2 nanotaneciklerinin düzenli olarak dağıldığı görülmektedir. Deney süresince farklı oranlarda (1 mol, 2 mol, 5 mol ve 10 mol) vanadyum katkısı yapılarak hazırlanan elektrotlar içinden 5V@PANI-MnO_2@CC olarak adlandırılan 5 mol vanadyum ile katkı yapılan elektrotlarda yüzey pürüzlülüğünün daha da arttığı ve üst üste yığınlar halinde birikmeler olduğu belirlenmiştir. 5V@PANI-MnO_2@CC yüzeyleri arasındaki boşlukların daha fazla olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal performansın bu elektrotta yüksek çıkması yüzeyin pürüzlü olmasına, dolayısıyla elektroaktif yüzey alanının yüksek olmasına dayandırılmıştır. Elektrokimyasal deneyler Na_2SO_4 sodyum sülfat sulu çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektrot performanslarının değerlendirilmesinde önemli rol oynayan, çalışma voltaj aralığının -0.8 V ile 1.0 V volt arasında olduğu görülmektedir. XPS ve XRD analizleri sonucunda elektrot yüzeylerinde vanadyumun V_2O_5 ve VO_2 yapılarında olduğu belirlenmiştir. Mn ise ağırlıklı olarak MnO_2 yapısında yüzeyde yer almaktadır. Raman spektroskopisi, XRD, Raman spektroskopisi ve XPS deneylerinde elde edilen sonuçlar literatürle uyum içindedir.

Üç elektrot sisteminin kullanıldığı elektrot performanslarının değerlendirilmesi sonucu en iyi performansı sergileyen 5V@PANI-MnO_2@CC elektrodunun güç yoğunluğu 8,7 Wm^{-2} olarak hesaplanırken enerji yoğunluğu 0,16 Wsaat.m-2 olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) deneylerinde kapasitif etkinin yanında difüzyonun da etkili olduğu Warburg empedansının görülmesiyle belirlenmiştir.

En iyi performansın elde edildiği bu elektrot ile simetrik süperkapasitör (5V@MnO_2-PANI@CC // 5V@MnO_2-PANI@CC) hazırlanmış olup maksimum enerji ve güç yoğunlukları 9,2 mW m^{-2} ve 2,22 W m^{-2} olarak hesaplanmıştır. Bu sistemin çalışma potansiyel aralığının Na_2SO_4 sulu çözelti ortamında 1,5 V a kadar yükseltilebildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, İletken polimer, Vanadyum oksit/hidroksit, Mangan oksit

Kaynakça

Chen H., Zhang X., Zhang S., Wu S., Chen F., Xu J., A comparative study of iron-vanadium and all-vanadium flow battery for large scale energy storage, Chemical Engineering Journal, 429, 2022, 132403

Ding C., Zhang H., X. Li XT. Liu, F. Xing, Vanadium Flow Battery for Energy Storage: Prospectsand Challenges, J.Phys.Chem.Lett. 2013, 4, 1281−1294.

Horng, Y-Y., Lu Y-C., Hsu Y-K., Chen C-C., Chen L-C., Chen K-H., 2010. Flexible Supercapacitor Based on Polyaniline Nanowires/Carbon Cloth with Both High Gravimetric and Area-Normalized Capacitance. *Journal of Power Sources* 195(13):4418–22.

Li, C., M. M. Islam, J. Moore, J. Sleppy, C. Morrison, K. Konstantinov, S. X. Dou, C. Renduchintala, and J. Thomas. 2016. "Wearable Energy-Smart Ribbons for Synchronous Energy Harvest and Storage." *Nat Commun* 7:13319.

Liu, L., Y. Yu, C. Yan, K. Li, and Z. Zheng. 2015. "Wearable Energy-Dense and Power-Dense Supercapacitor Yarns Enabled by Scalable Graphene-Metallic Textile Composite Electrodes." *Nat Commun* 6:7260.

Ortaboy, S., Alper J.P., Rossi F., Bertoni G., Salviati G., Carraro C., Maboudian R., 2017, MnOx-Decorated Carbonized Porous Silicon Nanowire Electrodes for High Performance Supercapacitors. *Energy and Environmental Science* 10(6):1505–16.

Zou C., Zhao Q., Zhang G., Xiong B., Energy revolution: From a fossil energy era to a new energy era, Volume 3, Issue 1, January 2016, Pages 1-11.

POTASYUM BORHİDRÜRÜN FORMİK ASİT KATALİZÖRÜ VARLIĞINDAKİ HİDROLİZİ

Mehmet Emre Kenar*, Elif Genceli Güner & Ömer Şahin

Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
kenarme@itu.edu.tr

Özet

Günümüzde gelecek vadeden en önemli temiz enerji kaynaklarından biri hidrojen olup bu amaçla taşınımı kolay, zehirsiz, patlama riski olmayan ve depolanmasında sorun yaşanmayan borhidrürler hidrojen depolamada önem arz etmektedir. Hidrojen depolamada amonyum borhidrür, sodyum borhidrür, potasyum borhidrür ve lityum borhidrür gibi borhidrürler öne çıkmaktadır. Borhidrürlerin yüksek pH'lardaki çözeltileri kararlı olup bu çözeltilerin alev alma, yanma ve patlama riskleri yoktur. Bu çözeltilerin hidroliziyle hidrojen üretimini gerçekleştirmek için katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde bu amaçla üretilmiş metal-schiff baz kompleksi gibi heterojen katalizörlere ek olarak borik asit, asetik asit, sülfürik asit, formik asit gibi asit bazlı homojen katalizörlerle de yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır [1] [2] [3].

Bu çalışmada ise önemli bir hidrojen depolama kaynağı olan potasyum borhidrürün hidrolizi, homojen bir katalizör olan formik asit varlığında ilk kez araştırılmıştır. Potasyum borhidrürün hidrolizi sıcaklık, potasyum borhidrür konsantrasyonu ve formik asit konsantrasyonlarına bağlı olarak yürütülmüştür. Potasyum borhidrürün formik asit varlığındaki hidrolizi, açığa çıkan hidrojen hacimlerinin zamanla değişimine bağlı olarak incelenmiş ve ilgili reaksiyona ait reaksiyon hız derecesi ile aktivasyon enerjisi değerlerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Problem Durumu

Son yıllarda fosil yakıtlardaki azalış ve yüksek karbon emisyonunun çevreye verdiği zarar, alternatif ve daha çevre dostu olan enerji kaynaklarına doğru bir yönelim yaratmıştır. Alternatif olarak görülen çok fazla yenilenebilir enerji kaynağı olmasına rağmen, her bir enerji kaynağının farklı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu enerji kaynakları arasında en güvenilir, temiz, verimli ve yüksek kalitede enerji kaynağı olarak öne çıkan hidrojen, dezavantajı oldukça az olan kaynaklardandır. Her ne kadar hidrojenin depolanması çeşitli güvenlik problemlerinden dolayı bir sorun oluştursa da, borhidrürler gibi çeşitli kimyasal bileşiklerin yüksek hidrojen depolama kapasitesinden yararlanılabilmektedir. Ayrıca borhidrürlerin sulu ortamda hidrolizi ile hidrojen üretiminde elde edilen hidrojenin yarısının sudan gelmiş olması da borhidrür bileşiklerini daha cazip hale getirmektedir.

Hidrojen; lityum borhidrür, sodyum borhidrür, potasyum borhidrür gibi çeşitli borhidrürlerden hidroliz reaksiyonlarıyla elde edilebilmektedir. Bu reaksiyonlar için literatürde çok fazla katalizör geliştirilip kullanılmaya da çalışılmıştır [4] [5] [6]. Bu çalışmada da, potasyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunun yavaş gerçekleşmesine çözüm olarak, formik asit kullanımının ilgili reaksiyonu kolaylaştırması ve hızını

arttırması öngörülmüştür. Bu amaçla, homojen bir katalizör olan formik asitin etkinliği çeşitli parametrelere bağlı olarak incelenmiştir.

Yöntem

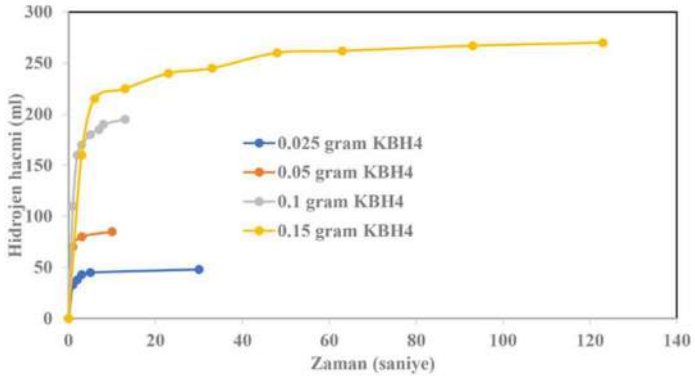
Bu çalışmada potasyum borhidrür, potasyum hidroksit, formik asit kimyasalları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan potasyum borhidrür çözeltisi %1.5'luk olup çözeltinin kendi kendine bozunmasını önlemek için %2.5'luk potasyum hidroksit çözelti ortamında çalışılmıştır. Elde edilen bu potasyum borhidrür çözeltisi 30°C'ye ısıtılıp karıştırılarak, termal dengeye gelince de belirlenen miktardaki formik asit (HCOOH), çözeltiye eklenip hemen reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sırasında elde edilen hidrojen hacimleri, dereceli bir mezur üzerinden zamana göre kaydedilmiştir. Benzer prosedür, farklı miktarlardaki (150, 350, 450 µl) formik asit ile birlikte de gerçekleştirilmiş, böylece değişen asit miktarının reaksiyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Daha sonraki deneylerde, sabit tutulan asit miktarı (250 µl) ile de reaksiyon farklı sıcaklıklarda (20, 40, 50°C) gerçekleştirilerek sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Deneylerin en son kısmında da %1.5'luk olan potasyum borhidrür çözelti konsantrasyon yüzdesi değiştirilerek (%0.25, %0.5, %1 yapılarak), sabit miktar formik asit (250 µl) ile sabit sıcaklıkta (30°C) deneyler yürütülmüştür. Tüm deneyler, %2.5'luk potasyum hidroksit çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde formik asit, mikropipet yardımıyla çekilip alınmıştır. Reaksiyon için hazırlanan potasyum borhidrür çözeltisi, her bir deneyde 10 ml'dir. Sonuçlarının değerlendirilmesi aşamasında deneysel verilerin grafiğe geçirilerek reaksiyon kinetiğinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Formik asit katalizörü varlığında potasyum borhidrürün hidroliz kinetiği incelenirken reaksiyonda etkin olabilecek parametreler olan potasyum borhidrür konsantrasyonu, sıcaklık ve katalizör miktarı ayrı ayrı incelenmiştir. Bu parametrelere bağlı olarak elde edilen bazı sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Farklı Konsantrasyonlardaki Potasyum Borhidrür Çözeltilerinin Formik Asit Katalizörü Varlığında Hidrolizi

Bu amaçla %0.25-1.5 potasyum borhidrür içeren çözeltilere %2.5 potasyum hidroksit konularak çözeltinin stabilitesi sağlanmış ve elde edilen çözeltinin 250 mikrolitre formik asit varlığında hidrolizi incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda potasyum borhidrür içeren çözeltilerin katalizör varlığında hidrolizi sonucu üretilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 1'de verilmiştir.

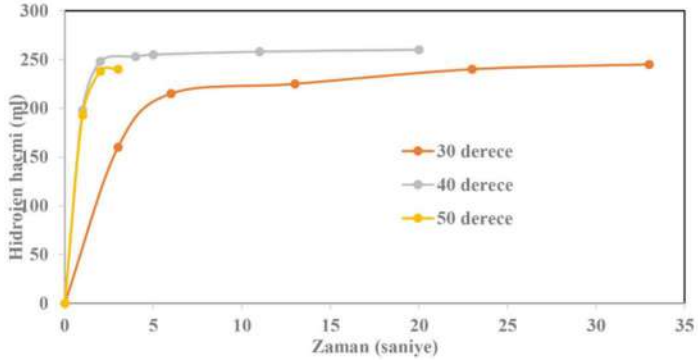


Şekil 1. Farklı konsantrasyonlarda potasyum borhidrür içeren çözeltilerin formik asit katalizörü varlığında hidroliz davranışı

Şekil 1'de görüleceği gibi çözeltideki potasyum borhidrür konsantrasyonu arttıkça hidroliz hızı da buna bağlı olarak artmaktadır. Beklenildiği gibi çözeltideki potasyum borhidrür konsatrasyonunun artması ile birlikte açığa çıkan hidrojen gaz hacimleri de artmaktadır. Hidroliz reaksiyonunun dönüşümü %98 civarındadır.

Potasyum Borhidrürün Formik Asit Katalizörü Varlığında Hidrolizine Sıcaklığın Etkisi

Potasyum borhidrür hidrolizine etki eden diğer önemli bir parametre ise sıcaklık olup %1.5 potasyum borhidrür ve %2.5 potasyum hidroksit içeren çözeltilerin formik asit katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda (30-50 ºC) hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 2'de verilmiştir.

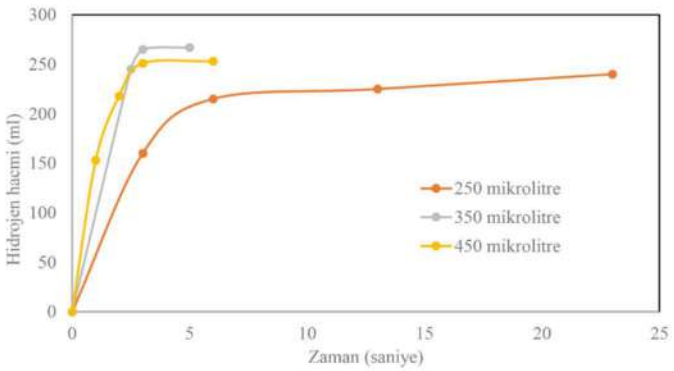


Şekil 2. Farklı sıcaklıklardaki potasyum borhidrür çözeltilerinin formik asit katalizörü varlığında hidroliz davranışı

Şekil 2'de görüleceği gibi sıcaklık artıkça hidroliz hızı da artmakta ve reaksiyonun tamamlanması için gerekli süre de azalmaktadır. Formik asit varlığında hidroliz reaksiyonu o kadar hızlı olmaktadır ki ancak gaz toplama kabının karşısına konulan bir kamera ile hidrojen hacimlerinin değişimi belirlenebilirmiştir. Deneysel çalışmaların yapıldığı bütün sıcaklıklarda hidroliz reaksiyonun dönüşümü %98 civarındadır.

Potasyum Borhidrürün Formik Asit Katalizörü Varlığında Hidrolizine Katalizör Miktarının Etkisi

Bu amaçla potasyum borhidrür çözeltisinin konsantrasyonu %1.5'ta sabit tutulmuş, sıcaklık ise 30oC olarak alınarak farklı konsantrasyonlarda katalizör ilavesi durumunda potasyum borhidrür hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'te görüleceği gibi çözeltideki katalizör konsantrasyonu arttıkça beklenildiği gibi hidroliz hızı da artmaktadır. Buna bağlı olarak reaksiyon süresi de kısalmaktadır. Bu durum 250 mikrolitre katalizör varlığında net görülürken 350 mikrolitre ve 450 mikrolitre durumunda ise reaksiyonun 3 saniye gibi bir sürede bitmesi nedeniyle dengeye yakın durumlarda değerlerin okumalarında 1 saniyelik hatalar oluşmuş olabilir. Daha sonra yapılacak deneylerle bu hatalar minimuma indirilecektir.



Şekil 3. Farklı konsantrasyonlarda katalizör varlığında potasyum borhidrür çözeltilerinin hidroliz davranışı

Sonuç olarak bu çalışma ile potasyum borhidrürün hidrolizi homojen bir katalizör olan formik asit varlığında çeşitli parametrelere bağlı incelenmiş olup reaksiyonun daha ayrıntılı incelenmesi ve hata yapıldığı düşünülen deneylerin tekrarlanması sağlanacaktır.

Anahtar Kelimeler: Potasyum borhidrür, katalizör, formik asit, kinetik

Kaynakça

[1] Kim, H. J., Shin, K. J., Kim, H. J., Han, M. K., Kim, H., Shul, Y. G., & Jung, K. T. (2010). Hydrogen generation from aqueous acid-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, *35*(22), 12239-12245.

[2] Saka, C., & Balbay, A. (2020). Influence of process parameters on enhanced hydrogen evolution from alcoholysis of sodium borohydride with a boric acid catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*(32), 16193-16200.

[3] Kılınc, D., & Şahin, Ö. (2019). Metal-Schiff Base complex catalyst in KBH4 hydrolysis reaction for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(34), 18848-18857.

[4] Salih Keskin, M., Şahin, Ö., & Horoz, S. (2022). Efficiency of TiO2-supported Ni-Mo-Ru–B catalyst for hydrogen production from potassium borohydride hydrolysis. *Journal of the Australian Ceramic Society*, *58*(3), 973-979.

[5] Şahin, Ö., Dolaş, H., & Özdemir, M. (2007). The effect of various factors on the hydrogen generation by hydrolysis reaction of potassium borohydride. *International journal of hydrogen energy*, *32*(13), 2330-2336.

[6] Abdelhamid, H. N. (2021). A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *international journal of hydrogen energy*, *46*(1), 726-765.

PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN KOMPOZİT MEMBRANLAR

Fahriye Dönmez Dayı & Nezihe Ayas*

Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
nazcan@eskisehir.edu.tr

Özet

Yakıt hücrelerinde proton değişim membranı (PEM) olarak kullanılan çeşitli polimerik malzemeler arasında, Nafion standart bir polimer olarak bilinmektedir. Ancak Nafion membranların kullanım sıcaklıklarının sınırlı olması, düşük nem oranlarında proton iletkenliğinin büyük ölçüde azalması ve bu sonuçların yakıt hücresi performansını olumsuz yönde etkilemesi hala Nafion'un en büyük eksiklikleri olarak kalmaktadır. İnorganik katkı maddelerinin Nafion matrisine dahil edilmesi, su alımı ve proton iletkenliğini artırır ve özellikle mekanik mukavemeti artırarak avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada, katkı olarak kaolin, iki farklı ön işlem uygulanarak ağırlıkça %10 oranında Nafion'a eklenerek kompozit membranlar üretilmiştir. Membranlar X-Işınları Difraktometresi (XRD), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) teknikleri, su tutma kapasitesi ve iyon değişim kapasitesi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kaolinin başarılı bir şekilde membran yapısına eklendiğini göstermiştir. Kompozit membranlar, katkısız Nafion'a kıyasla çok daha yüksek su tutma ve daha düşük şişme sergilemiştir. Su tutma kapasitesi değerlerinin literatürde bildirilen çalışmalara göre yüksek olması, kaolinin proton iletkenliğinde potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Problem Durumu

Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi (PEMFC), çevre dostu olmaları, zararlı emisyonların düşük olması, yüksek verimlilik, üretim kolaylığı ve yüksek güç yoğunluğu avantajlarıyla hem taşınabilir hem de otomobil uygulamaları için yeni nesil temiz enerji taşıyıcısı olarak diğer yakıt hücreleri arasında öne çıkmaktadır. PEM, protonların anottan katoda taşınmasına izin veren proton iletkenliğinden sorumludur ve tüm yakıt hücresinin işlevselliğini büyük ölçüde belirlediği için PEMFC'nin ana bileşenidir [1,2]. Geliştirilmiş çeşitli PEM tiplerine rağmen, DuPont tarafından ticarileştirilen Nafion membranı, yüksek proton iletkenliği, düşük elektron geçişi, kimyasal ve mekanik kararlılığının yüksek olması gibi avantajlar sunduğu için membran gelişimi için referans olarak kabul edilmiştir [2]. Ancak Nafion'un yüksek sıcaklıkta (80 °C'nin üzerinde) PEMFC'de su moleküllerinin buharlaşması nedeniyle nemi azalır ve buna bağlı olarak Nafion'un proton iletkenliği önemli ölçüde etkilenmektedir [3]. Bununla birlikte, yakıt hücrelerinin ticarileştirilmesi için alternatif membranlar önerilmiş olsa da, Nafion temelli membranlar yakıt hücresinde yüksek performans ve dayanıklılık nedeniyle güçlü adaylar olmaya devam etmektedir [4].

Son araştırmalar, düşük bağıl nemde kullanıma uygun Nafion kompozit membranlar geliştirmek üzere Nafion'a ikinci veya üçüncü bir bileşenin eklenmesine odaklanmıştır. Katkı, bir veya daha fazla polimer özelliğini geliştirmek veya malzeme maliyetlerini azaltmak için kullanılır ve su tutma kapasitesi, proton

iletkenliği, ısıl ve mekanik özellikler, yakıt hücresi performansı, dayanıklılık ve kararlılık gibi pek çok parametreyi değiştirmektedir [5].

Bu çalışmada, kompozit membranda su tutma özelliklerini iyileştirmek amacıyla yakıt hücrelerinde potansiyeli oldukça yüksek olan kaolin katkı olarak kullanıldı. Kaoline iki farklı ön işle uygulandı ve daha sonra çözelti döküm yöntemiyle kompozit membranlar üretilmek amacıyla kullanıldı. Yapılarının aydınlatılması amacıyla XRD, FTIR teknikleri, su tutma kapasitesi ve iyon değiştirme kapasiteleri ile karakterize edildi.

Yöntem

Kaolinin ön işlemi: 1000 mL deiyonize suya 10 g kil eklenmiş ve 24 saat karıştırılmıştır. Ardından karışım süzülmüş ve saflaştırılmış kil elde etmek için 105°C'de kurutulmuştur. Devamında iki yöntem uygulanmıştır.

1. Yöntem: 5 gram kaolin, 120 mL dimetilsülfoksit (DMSO) ile 80°C'de 36 saat karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzülmüş ve 3 kez metanol ile yıkanmıştır. 105°C'de 24 saat boyunca kurutuldu ve Kaolin-DMSO koduyla etiketlenmiştir.

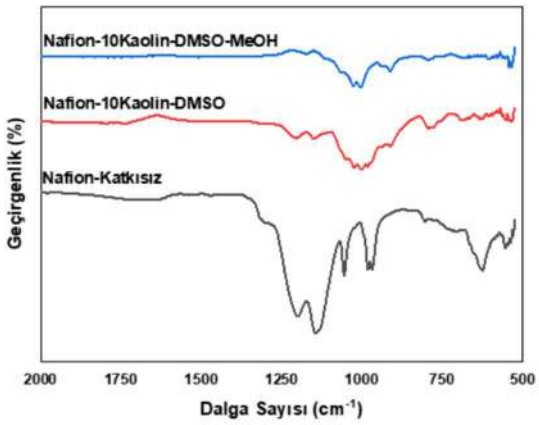
2. Yöntem: 5 gram kaolin, hacimce %13 metanol içeren 20 mL DMSO ile boyunca 80°C'de 36 saat karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzülmüş ve fazla metanol ve DMSO'yu uzaklaştırmak için 3 kez etanol ile yıkanmıştır. 105°C'de 24 saat boyunca kurutuldu ve Kaolin-DMSO-MEOH koduyla etiketlenmiştir.

Kompozit membran sentezi: Membranlar çözelti döküm yöntemi ile sentezlendi. Nafion solüsyonu (Ion Power, D2021) ve N-N Dimetilformamid (%99, Sigma Aldrich), 1:2,5 oranında hazırlandı ve 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra ağırlıkça %10 oranda kaolin eklendi ve 1 saat karıştırıldı. Çözelti cam petri kabına döküldü ve 80 °C'de 20 saat, ardından 100 °C'de 4 saat kurutuldu. Son olarak membran sırasıyla hidrojen peroksit, deiyonize su, sülfürik asit ve deiyonize suda her adımda 80 °C'de 1 saat tutuldu.

Sentezlenen membranlar XRD, FT-IR karakterize edildi ve su tutma ve iyon değişim kapasiteleri belirlenerek yapıları aydınlatıldı.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

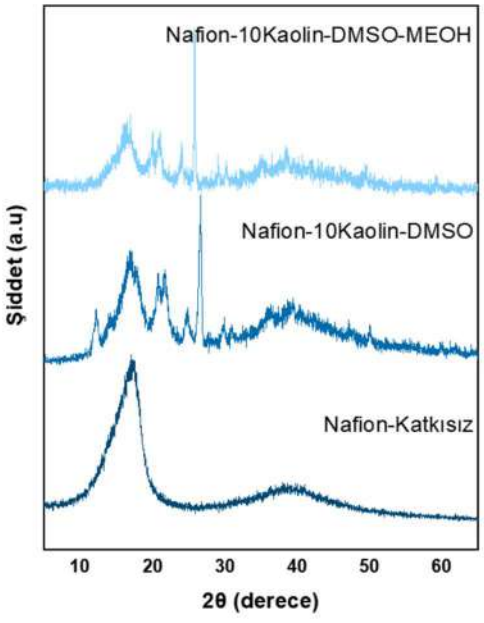
Şekil 1'de kompozit membranların FTIR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 1. *Membranların FTIR spektrumları 525-2000 cm-1*

Şekil 1'de verilen FT-IR spektrumlarında 1006-1070 cm-1 aralığındaki titreşimler kaolinitteki Si-O gerilimi, 911 cm-1'de Al-O-Al bükülme titreşimi gözlemlenmektedir. 1033 cm–1, 790 cm–1, 693 cm–1, 538 cm–1, 468 cm–1 kaolinite ait bantlardır [6]. Membranlarda, Nafion'un karakteristik 1145 ve 1200 cm-1'de bulunan simetrik ve asimetrik C-F, 976 cm-1'de bulunan C–O–C, 1060 cm-1'de bulunan simetrik S–O bantları neredeyse kaybolmuştur. Bunun nedeni kaolin bantlarının Nafion'un karakteristik bantlarını gölgelemesi olabilir.

Membranlarının XRD deseni Şekil 2 ile verilmiştir.



Şekil 2. *Kompozit membranların XRD deseni*

Şekil 2'de verilen XRD sonuçlarına göre 20 ve 40°'de karakteristik Nafion piklerini göstermektedir. Kaolin ile sentezlenen membranlarda iki ana pik şiddetinde azalma görülmüştür. Bunun dışında her iki membranda da kaolinin 12,5, 20,42, 24,35 ve 25°'de tepe noktaları görülmektedir. Ayrıca, saf Nafion

ile karşılaştırıldığında, kompozit membranlarda 2θ= 19,48'deki pik yoğunluğunun azalması, kaolin varlığının Nafion'un kristalini etkilediğini göstermektedir [7].

Membranların su tutma kapasitesi ve diğer fiziksel özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. *Membranların fiziksel özellikleri*

Membran	**Su tutma kapasitesi (%)**	**Şişme derecesi (%)**	**IEC (meq/g)**	**Hidrasyon sayısı λ**	**Etkin proton konsantrasyonu CH+**
Nafion-Katkısız	13,64	8,00	0,66	11,48	1,00
Nafion-10Kaolin-DMSO	21,61	6,25	0,58	20,70	0,78
Nafion-10Kaolin-DMSO-MeOH	24,58	7,14	0,51	26,78	0,71

Nafion/Kaolin kompozit membranlarının su alımı, katkısız Nafion'dan daha fazladır. Bunun nedeni, inorganik dolgu yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların su molekülleri ile güçlü hidrojen bağları oluşturması ve böylece membranın su hareketliliğini arttırmasıdır [8,9]. Kaolin-DMSO ilavesiyle su alımı %21,61'e Kaolin-DMSO-MeOH ilavesiyle %24,58'e yükselmiştir. Kompozit membranların IEC'si, katkısız Nafion (0,66 meq/g)'den daha düşüktür. IEC değerinin, katkı eklenmesiyle azalması iki olası nedene bağlıdır. İlk neden, katkıların dahil edilmesi sülfonik asit gruplarının konsantrasyonunun azalmasına yol açmasıdır. İkinci neden, kompozit membranların katkısız Nafion'a kıyasla daha az Nafion'a sahip olması olabilir [10]. Katkı maddelerinin eklenmesiyle katkısız Nafion'a kıyasla membranların hidrasyon dereceleri artmıştır. Bu sonuç, kompozit membranlarının -SO3H grupları etrafında daha fazla su molekülü taşıdığını kanıtlamaktadır [11].

Sonuç olarak, ilerleyen çalışmalarda proton iletkenliği ve hücre performansı karakterizasyonları yapılması planlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: PEMFC, Membran, Nafion, Kaolin

Kaynakça

[1] Altaf F, Batool R, Gill R, Rehman ZU, Majeed H, Ahmad A, vd. Renew Energy 2021;164:709–28. https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2020.09.104.

[2] Vinothkannan M, Ramakrishnan S, Kim AR, Lee H-K, Yoo DJ. ACS Appl Mater Interfaces 2020;12:5704–16. https://doi.org/10.1021/acsami.9b18059.

[3] Xu G, Wu Z, Wei Z, Zhang W, Wu J, Li Y, vd. Renew Energy 2020;153:935–9. https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2020.02.056.

[4] Vinothkannan M, Kim AR, Yoo DJ. RSC Adv 2021;11:18351–70. https://doi.org/10.1039/D1RA00685A.

[5] Kongkachuichay P, Pimprom S. Chem Eng Res Des 2010;88:496–500. https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2009.08.017.

[6] Nayak PS, Singh BK. Bull Mater Sci 2007 303 2007;30:235–8. https://doi.org/10.1007/S12034-007-0042-5.

[7] Jia X, Li Y, Zhang B, Cheng Q, Zhang S. Mater Res Bull 2008;43:611–7. https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2007.04.008.

[8] Lee KH, Chu JY, Kim AR, Yoo DJ. Int J Energy Res 2019;43:5333–45. https://doi.org/10.1002/ER.4610.

[9] Devrim Y, Albostan A. Int J Hydrogen Energy 2015;40:15328–35. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2015.02.078.

[10] Ibrahim A, Hossain O, Chaggar J, Steinberger-Wilckens R, El-Kharouf A. Int J Hydrogen Energy 2020;45:5526–34. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.05.210.

[11] Yagizatli Y, Ulas B, Sahin A, Ar I. Ionics (Kiel) 2022;28:2323–36. https://doi.org/10.1007/S11581-022-04494-7/FIGURES/10.

ANYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLARIN ORGANİK VE BİYOLOJİK KİRLENME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Aydın Cihanoğlu [1,*], Enver Güler [2] & Nalan Kabay [3]

[1] Kimya ve Kimyasal Işleme Teknolojileri Aliağa MYO Ege Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Atılım Üniversitesi
[3] Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
aydincihanoglu@gmail.com

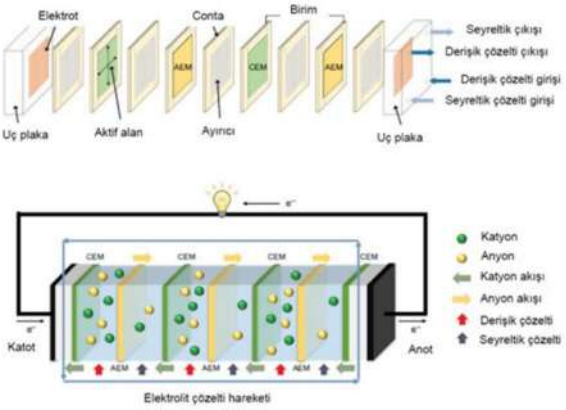
Özet

Enerji, sürdürülebilir büyüme ve iyileştirilmiş bir yaşam standardı için gerekli olan temel kaynaklardan biridir. Günümüzde ihtiyaç duyulan enerjinin büyük bir bölümü fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu bağlamda, hızla artan enerji talebini karşılamak ve buna bağlı çevre sorunlarını azaltmak için alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesine acil ihtiyaç duyulmaktadır. Güneş, rüzgâr, hidro enerji, biyokütle, dalga, gelgit ve fotovoltaik gibi geleneksel yenilenebilir enerji teknolojileri uygun teknolojilerdir, ancak buradaki zorluk, üretkenliklerinin büyük ölçüde iklime ve zamana bağlı olmasıdır [1-3]. Alternatif olarak, mavi enerji olarak da adlandırılan tuzluluk gradyan enerjisi (SGE), verimliliği ve sürdürülebilirliği herhangi bir dış koşula bağlı olmadığı ve katı, sıvı veya gaz atık üretmediği için gelecek vaat eden bir teknoloji olarak kabul edilmektedir [4,5].

Bu çalışmada, tuzluluk gradyan enerjisi prensibine dayanan ters elektrodiyaliz (RED) sistemi ile enerji üretmek için solvent buharlaştırma yöntemini kullanarak poli(epiklorohidrin) bazlı anyon değişim membranlar sentezlenmiş ve sentezlenen bu membranların statik koşullar altında organik ve biyolojik kirleticilere karşı kirlenme davranışları incelenmiştir.

Problem Durumu

Ters elektrodiyaliz (RED) sisteminde enerji, farklı derişimlere sahip iki tuz çözeltisi arasındaki kimyasal potansiyel farkın elektriksel enerjiye dönüştürülmesiyle elde edilmektedir.



Şekil 1 RED sisteminin bileşenlerini ve çalışma prensibini göstermektedir.

RED sistemi uç plakalar, elektrotlar, iyon değiştirici membranlar (anyon değiştirici ve katyon değiştirici), ayırıcılar/contalardan oluşmaktadır. Katyon ve anyon değiştirici membranlar birbirlerini takip eden sırayla sistem içerisine yerleştirilir ve birbirlerinden ayırıcı/conta ile ayrılarak yapışmaları önlenir. Aynı zamanda ayırıcı/conta enerji üretimi sırasında oluşan konsantrasyon polarizasyonunu azaltarak verimliliğin artmasını da sağlar. Katyon-Ayırıcı/Conta-Anyon değiştirici membrandan oluşan bu yapıya hücre (cell) adı verilir ve RED sisteminde onlarca hatta yüzlerce hücre bulunabilmektedir. Bu sistemde enerji, hücrelere beslenen derişik tuz çözeltisinde yer alan anyon ve katyonların ideal olarak anyon ve katyon değiştirici membranlar aracılığıyla seyreltik tuz çözeltilerine taşınımı sonucu oluşan elektrokimyasal potansiyel farkının elektrotlarda gerçekleştirdiği redoks reaksiyonları sayesinde (yükseltgenme ve indirgenme) üretilir. RED sisteminde yüksek tuzluluğa sahip (derişik çözelti) su kaynağı olarak deniz suyu veya yüksek tuzlulukta salamura ve düşük tuzluluğa sahip (seyreltik çözelti) su kaynağı olarak da nehir suyu kullanılmaktadır. RED sisteminde kullanılan farklı tuzluluktaki gerçek sularda istenilen anyon ve katyon iyonlarının yanı sıra nehir sularında organik kirleticilerin ve deniz sularında ise biyolojik kirleticilerin oldukça fazla olduğu bilinmektedir. Bu durum özellikle anyon değiştirici membranların hızlı bir şekilde kirlenerek iyon geçişinin engellenmesine ve üretilen enerjinin ciddi oranda düşmesine neden olmaktadır. Membranların kirlenmesi RED sisteminin enerji verimliliğini kısıtlayan en önemli konuların başında gelmektedir ve bu sistemde kullanılan membranların organik ve biyolojik kirlenmeye karşı dirençli bir kimyasal yapıya sahip olması için yoğun çalışmalar bulunmaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada anyon değiştirici membranlar çözücü buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Anyon değiştirici membranlar aktif polimer (poli(epiklorohidrin), PECH), inert polimer (poli(akrilonitril), PAN) ve çapraz bağlayıcı ajan ve amin kaynağından (1,4-diazabisiklo [2.2.2] oktan, DABCO) oluşmaktadır. Öncelikle PECH aktif polimeri organik çözücü dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde 80ºC'de çözünmüştür. Ardından DABCO organik çözücü içerisinde oda sıcaklığında çözünüp aktif polimer içerisine ilave edilmiştir. Son olarak PAN oda sıcaklığında DMSO içerisinde çözünüp PECH+DABCO çözelti karışımı içerisine ilave edilmiş ve homojen bir karışım elde etmek için gece boyu karıştırılmıştır. Elde edilen homojen karışım cam üzerine döküm bıçağı yardımıyla istenilen kalınlıkta dökülüp 80ºC'lik etüvde 6 saat kurutulmuştur. Üretilen anyon değiştirici membranların organik kirleticilere karşı kirlenme direnci model hümik ve fulvik asit karışımı kullanılarak test edilecektir. Nehir sularında hümik ve fulvik asit en fazla bulunan organik kirletici kompozisyonudur. Biyolojik kirlenmeye karşı direnç ise Gram-negatif bakteriler (*Escherichia coli*) kullanılarak test edilecektir. Her iki kirlilik testinde de membranlar statik koşullar altında model kirletici çözelti içerisinde belirli sürelerde bekletilecek ve membranların kirlenme potansiyelleri belirlenecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sunulan çalışmada, üretilen anyon değiştirici membranların istenilen kalınlıkta ve homojenlikte olması beklenmektedir. İlaveten, membranların yüksek elastisiteye ve mekanik dayanıma sahip olması da üretilen membranların uzun ömürlü kullanımları için gerekli şartlar arasında yer almaktadır. Üretilen membranların kalınlıklarının istenilen düzeyde olup olmadıkları mikrometre ölçümleri ile

doğrulanmıştır. Anyon değiştirici membranların yüksek iyon değişim kapasitesine ve düşük su tutma ve şişme derecesine sahip olması beklenmektedir. Çalışmamızda üretilen anyon değiştirici membranlar bu istenilen özelliklere sahiptir ve RED performansları ticari Fujifilm anyon değiştirici membranlarınkinden daha iyi sonuç vermiştir. Çalışmada RED performansları deniz tuzluluğuna sahip derişik çözelti ve nehir suyu tuzluluğuna sahip seyreltik tuz çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlaveten RED performansları farklı çözelti akış hızı kullanılarak da çalışılmış ve akış hızı RED performansı arasındaki bağlantı tespit edilmiştir. Yapılacak kirlilik çalışmalarında üretilen anyon değiştirici membranlar organik ve biyolojik kirliliğe maruz bırakılacak ve sonrasında da membranların iyon değişim kapasitesi, su tutma ve şişme derecesi belirlenecektir. Buradaki beklenti kirliliğe maruz kaldıktan sonra da anyon değiştirici membranların kabul edilebilir düzeyde iyon değişim kapasitesine ve RED performansına sahip olmasıdır. Ayrıca membranlar uzun süreli organik kirliliğine maruz bırakılacak ve sonrasında uzun süreli RED performansları belirlenecektir. Buradaki beklenti de üretilen membranların RED performanslarının kirlilik sonrasında da ciddi ölçüde düşmemesidir. Uzun süreli çalışmalarda membranlar sabit akış hızında ve sabit akım altında 4 saat boyunca çalıştırılacaktır.

Bu çalışma, TÜBİTAK (118C549) projesi kapsamında desteklenmiştir. Projeye verdikleri destek için TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız. Ayrıca, Japonya'da bulunan Mitsubishi Chemical firmasına, özellikle Ando Kiyoto'ya inert polimer PAN örneğini sağladıkları ve Osaka Soda Co.'ya aktif polimer PECH polimerini temin ettikleri için teşekkür ederiz.

Anahtar Kelimeler: Anyon değiştirici membran (AEM), poli(epiklorohidrin) (PECH), ters elektrodiyaliz (RED), enerji üretimi, Gram-negatif bakteri, hümik asit

Kaynakça

[1] T.D. Lee, A.U. Ebong, A review of thin film solar cell technologies and challenges, Renew. Sust. Energ. Rev. 70 (2017) 1286-1297.

[2] B.G. Reguero, I.J. Losada, F.J. Mendez, A global wave power resource and its seasonal, interannual and long-term variability, Appl. Energy 148 (2015) 366-380.

[3] A. Roberts, B. Thomas, P. Sewell, Z. Khan, S. Balmain, J. Gillman, Current tidal power technologies and their suitability for applications in coastal and marine areas, J. Ocean Eng. Mar. Energy 2 (2016) 227-245.

[4] B.E. Logan, M. Elimelech, Membrane-based processes for sustainable power generation using water, Nature 488 (2012) 313-319.

[5] J.N. Weinstein, F.B. Leitz, Electric power from differences in salinity: the dialytic battery, Science 191 (1976) 557-559.

[6] J. Jang, Y. Kang, J-H. Han, K. Jang, C-M. Kim, I-S. Kim, Developments and future prospects of reverse electrodialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes, Desalination 491 (2020) 114540.

JEOTERMAL ENERJİ KULLANIMININ GELİŞTİRİLMESİNDE İNSANSIZ HAVA ARAÇLARI

Deniz Şanlıyüksel Yücel [1,*] & Mehmet Ali Yücel [2]

[1] Maden Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
[2] Harita Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
denizsyuksel@comu.edu.tr

Özet

İnsansız hava aracı (İHA), uzaktan İHA pilotu tarafından kontrol edilerek veya otonom operasyonu İHA pilotu tarafından planlanarak aerodinamik kuvvetler aracılığıyla uçurulan hava aracıdır. İHA'lar, halihazır harita yapımı, doğal afetler sonrasında arama-kurtarma çalışmaları, orman yangınlarının tespiti ve izlenmesi, aktif yanardağların izlenmesi, arkeolojik alan haritalarının hazırlanması ve üç boyutlu modellenmesi, su kalitesi ölçümü ve izlenmesi, su kirliliğinin tespiti, maden ocaklarının izlenmesi ve üç boyutlu modellenmesi, trafik gözlemi, bitki örtüsünün izlenmesi ve zirai ilaçlama gibi farklı birçok alanda kullanılmaktadır. İHA'lar taşıdıkları elektro-optik sistemler sayesinde uydu görüntülerine ve insanlı hava araçlarına göre daha yüksek mekânsal, zamansal ve radyometrik çözünürlüğe sahiptirler. Günümüzde artan enerji ihtiyacı ve sürdürülebilir çevre yönetimi için jeotermal enerji kullanımının arttırılması önem taşımaktadır. Jeotermal enerjiden etkin biçimde yararlanabilmek için enerji potansiyelinin doğru şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir. Termal görüntüleme ve manyetik alan algılama gibi sensörlerle donatılan İHA'lar, ulaşılması zor alanlardaki jeotermal kaynakların saptanması, jeotermal alanlardaki yüzey sıcaklık değişiminin belirlenmesi ve yer altındaki jeotermal anomalileri tespit etmek için kullanılmaktadır. Ayrıca İHA'lardan jeotermal enerji santrallerinin verimliliğini ve çalışma parametrelerini izlemek için faydalanılmaktadır. İHA'ların jeotermal enerji kullanımının geliştirilmesindeki potansiyel avantajları, jeotermal enerji sektörünün daha verimli, etkin ve sürdürülebilir olmasına destek olmaktadır.

Problem Durumu

Nüfus artışı, sanayileşme ve yaşam standartlarının yükselmesine paralel olarak enerji talebi gün geçtikçe artmaktadır. Fosil yakıt rezervlerinin azalması ve fosil yakıt kullanımının sebep olduğu sera gazı salınımı gibi çevresel sorunlar nedeni ile yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanım alanlarının arttırılması konuları yoğun olarak çalışılmaktadır. Jeotermal enerji, üretim maliyeti düşük, meteorolojik koşullardan bağımsız, 4 mevsim-24 saat enerji üretme potansiyeli bulunan ve yatırımını kısa sürede geri kazandıran yenilenebilir bir enerji türü, önemli bir yerli kaynaktır. Jeotermal kaynakların yerel olarak yoğunlaştığı bölgeler sınırlıdır ve bu kaynakların kullanılabilirliği bölgesel olarak değişmektedir. Yeni kuyular için sondaj yapmak maliyetlidir ve yeni bir saha geliştirmek yıllar sürebilir. Teknolojik gelişmeler ve daha iyi kaynak yönetimi stratejileri ile jeotermal enerji potansiyeli ve kullanım alanları arttırılmalıdır.

Jeotermal enerjinin gelişimi için önemli teknolojik gelişmelerden biri İHA kullanımının yaygınlaşmasıdır. İHA teknolojisi kullanımı jeotermal arama sürecinde hızlı, güvenilir ve uygun maliyetli çözümler üretir. Yüksek çözünürlüklü görüntüleme sistemleri ile donatılan İHA'lar ulaşılması zor ya da tehlikeli jeotermal alanların mekansal ve zamansal ölçeklerde hızlı, güvenli ve düzenli olarak izlenmesini mümkün kılmaktadır. İHA kullanılarak termal görüntüleme ile jeotermal alanlardaki yüzey sıcaklık değişimi tespit edilebilir ve potansiyel jeotermal kaynaklar belirlenebilir. Ayrıca İHA'lar ile jeotermal enerji santrallerinin projelendirilmesi, kurulumu ve işletilmesine kadar geçen süreçteki ilerleme takip edebilir ve yüksek çözünürlüklü veriler sağlanabilir. İHA'lar, jeotermal kuyulardaki buhar ve gaz kaçaklarını tespit edebilir ve santralin çalışma parametrelerini izleyebilir. Bu veriler, jeotermal enerji sisteminin etkinliğini artırmak ve olası sorunları erken tespit etmek için kullanılabilir. Dünyada son 10 yıldır İHA teknolojisi kullanılarak jeotermal alanların izlenmesi ve geliştirilmesine yönelik çalışmalar yoğun olarak yapılmasına karşın (Harvey vd., 2016; Nishar vd., 2016; Silvestri vd., 2020) Türkiye'de yapılmış çalışma sayısı (Ulusoy vd., 2022; Yücel ve Şanlıyüksel Yücel, 2023) oldukça sınırlıdır. Bu nedenle Türkiye'deki jeotermal alanlarda İHA teknolojisi uygulamalarının arttırılması önem taşımaktadır.

Yöntem

İHA'lar üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; taşıyıcı platform, platform tarafından taşınan sensörler ve yer kontrol istasyonudur. İHA'lar teknik özelliklerine ve kullanım alanlarına göre farklı tasarımlarda üretilmektedir. İHA'lar kanat tipi, kullanılan motor sayısı, gövde şekillerine ve büyüklüklerine göre çeşitlilik kazanırlar. İHA'ların kullanımı teknik olarak pratik olsa da jeotermal alanlardaki uygulamalarda eğitim ve tecrübe gerekmektedir.

Jeotermal alanlar, yüksek sıcaklık, engebeli arazi ve aktif volkanlara yakın konum gibi birçok nedenle izlenmesi zor sahalardır. Sahada başarılı bir uçuş işleminin gerçekleştirilebilmesi için meteorolojik koşulların uygun olması oldukça önemlidir. Uçuş işlemi sırasındaki uçuş planı (uçuş yüksekliği, uçuş hızı, bindirme oranları vb.), kamera özellikleri ve yer kontrol noktalarının (YKN) dizaynı kaliteli veri elde etmek açısından önem taşımaktadır. YKN sayısı arazinin topoğrafik koşullarına bağlı olarak optimum sayıda olmalıdır. YKN'nın koordinatları küresel konum belirleme sistemi (GPS/GNSS) kullanılarak santimetre hassasiyetinde belirlenir.

İHA görüntülerinin birleştirilmesi görüntü işleme yazılımları ile yapılmaktadır. YKN koordinatları kullanılarak görüntü koordinatlarının hassasiyeti arttırılır ve coğrafi referanslı ortofotolar üretilir. Görüntü işleme sonucunda nokta bulutu, sayısal yüzey modeli, RGB ve termal ortofotolar elde edilir. RGB ve termal ortofotolar ve sayısal yüzey modelleri coğrafi bilgi sistemi (CBS) yazılımı kullanılarak görselleştirilir. Bu işlem görüntü işleme sonucu elde edilen ortofoto ve haritaların CBS ortamında çıktı penceresinde kartografik tasarlanmasını kapsar.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Antik çağlardan beri jeotermal kaynaklar banyo yapmak, ısınmak ve yemek pişirmek için kullanılmış, fiziksel-kimyasal özellikleri nedeni ile şifa amaçlı yararlanılmış ve insan topluluklarının yerleşiminde

önemli bir rol oynamıştır. Günümüzde jeotermal enerji elektrik üretimi, konut ve termal tesis ısıtması, termal ve sağlık turizmi, seracılık, endüstriyel karbondioksit üretimi, balıkçılık, meyve ve sebze kurutma gibi farklı birçok alanda kullanılmaktadır. Farklı kullanım alanları ile jeotermal enerji yenilenebilir enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir.

Türkiye'deki jeotermal enerji potansiyeli yüksek olup, jeotermal kaynaklar genellikle aktif tektonik hatlar üzerinde ve volkanik etkinliğin yoğun olduğu bölgelerde saptanmıştır (Vengosh vd., 2002). Türkiye jeotermal enerji potansiyeli bakımından Avrupa'nın 1. ülkesi ve kurulu gücü bakımından ise dünyanın 4. ülkesi konumundadır (URL 1). Türkiye'de sıcaklığı 30 °C'nin üzerinde olan 415 jeotermal alan bulunmakta olup, bu sahaların 65'i elektrik üretimine, 151'i ısıtmaya ve 226'sı ise kaplıca-termal uygulamalar için uygundur (Şener vd., 2022).

Enerjinin doğru yönetimi ülkelerin ekonomik geleceklerinin belirlenmesindeki temel faktörlerdendir. Jeotermal enerji, kapasite büyüklüğü, kullanım olanakları ve çevreye olan olumsuz etkilerinin önlenebilirliği gibi ölçütlerle önemli bir yerli enerji kaynağıdır (Akkuş, 2017). Türkiye'deki jeotermal enerji potansiyeli henüz tam anlamıyla değerlendirilememiştir. Jeotermal enerjinin kullanım alanlarının artmasıyla birlikte bu sektörde büyüme ve gelişme potansiyeli bulunmaktadır. Jeotermal kaynakların aranmasından işletilmesine kadar geçen süreçlerin doğru tanımlanması, kaynağın korunması, geliştirilmesi ve sürdürülebilir üretimin sağlanması açısından önem taşımaktadır. Jeotermal enerji sektöründe keşfedilmiş sahaların geliştirilmesi, yeni sahaların keşfedilmesi ve jeotermal enerjinin sürdürülebilirliğine destek olunması için İHA teknolojileri kullanımı yaygınlaştırılmalıdır. Böylece yeni yatırımlar yapılarak enerji sorununa ve ekonomiye katkı sağlanabilir.

Not: *Bu çalışma FBA-2023-4409 no'lu ÇOMÜ BAP projesi tarafından desteklenmiştir.*

Anahtar Kelimeler: İnsansız hava aracı, jeotermal enerji, termal görüntüleme, coğrafi bilgi sistemi

Kaynakça

Akkuş, İ. (2017). Neden jeotermal enerji? Türkiye için önemi, hedefler ve beklentiler. Mavi Gezegen, 23, 25–38.

Harvey, M. C., Rowland, J. V., Luketina, K. M. (2016). Drone with thermal infrared camera provides high resolution georeferenced imagery of theWaikite geothermal area, New Zealand. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 325, 61–69.

Nishar, A., Richards, S., Breen, D., Robertson, J., Breen, B. (2016). Thermal infrared imaging of geothermal environments and by an unmanned aerial vehicle (UAV): A case study of the Wairakei - Tauhara geothermal field, Taupo, New Zealand. Renewable Energy, 86, 1256–1264.

Silvestri, M., Marotta, E., Buongiorno, M. F., Avvisati, G., Belviso, P., Sessa, E. B., vd. (2020). Monitoring of surface temperature on parco delle biancane (Italian geothermal area) using optical satellite data, UAV and field campaigns. Remote Sensing, 12(12), 2018.

Şener, M. F., Baba, A., Uzelli T., Akkuş, İ., Mertoğlu, O. (2022). Türkiye Jeotermal Kaynaklar Strateji Raporu, Enerji ve Tabi Kaynaklar Bakanlığı Maden İşleri Genel Müdürlüğü, 119 s.

Ulusoy, İ., Diker, C., Şen, E., Çubukçu, H. E., Gümüş, E. (2022). Multisource and temporal thermal infrared remote sensing of Hasandağ Stratovolcano (Central Anatolia, Turkey). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 428, 107579.

Vengosh, A., Helvacı, C., Karamanderesi, İ. H. (2002). Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey. Applied Geochemistry, 17, 163–183.

Yücel, M. A., Şanlıyüksel Yücel, D. (2023). UAV-based RGB and TIR imaging for geothermal monitoring: a case study at Kestanbol geothermal field, Northwestern Turkey. Environmetal Monitoring and Assessment, 195, 541.

URL 1 https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-jeotermal

KUTUP BUZULLARINDA KİMYASAL ANALİZLER

Gamze Neşe Özcan* & Elif Genceli Güner

Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
nese@itu.edu.tr

Özet

Arktik ve Antarktik Kutup Bölgeleri bilim dünyası için oldukça önemlidir. Buzullar, içeriğinde bulunan safsızlıkları yıllarca saklayabilmektedir. Bu safsızlıkların keşfedilmesi ile tarihsel ve iklimsel süreç hakkında yorum yapılabilmektedir. Bölgedeki safsızlıkların temel sebebi karasal kaynaklı, deniz tuzu kaynaklı ve biyojenik ve antropojenik kaynaklı olmaktadır.

Yapılan çalışmada, Antarktika'da bulunan Horseshoe Adası, Hovgaar Adası ve Nansen Adası'ndan farklı konum ve farklı derinliklerden alınan 7 adet buzul karot numunesindeki safsızlıklar ve olası kaynakları incelenmiştir. Safsızlık analizleri için IC, ICP-MS ve Mikro-Raman Spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

IC analizi ile her bir buzul numunesindeki iyonlar belirlenmiştir. Analiz ile buzulların içerindeki F^-, Cl^-, NO_3^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{-2} anyonları ile Na^+, NH^{4+}, K^+, Mg^{+2}, Ca^{+2} katyonların konsantrasyonları ölçülmüştür. ICP-MS ile tüm buzul numunesindeki Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cs, Ba ve Pb elementlerin konsantrasyonları belirlenmiştir.

IC ve ICP-MS sonuçlarında litaratür araştırılması yapıldığında, bazı elementlerin ve ağır metallerin kaynağının volkanik patlama olduğu görülmüştür.

Safsızlık analizlerinin son kısmında Mikro-Raman Spektroskopisi ile analizler yapılmıştır. Sistem ve koşullar uygun hale getirildikten sonra Antarktika buzullarından alınmış 3 farklı numune için Mikro-Raman Spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. Buzulların içinde görülen safsızlıkların görüntüleri çekilmiş ve spektral pikler elde edilmiştir. İleriki çalışmalarda bu piklerin yorumlanması için çalışılacaktır.

Problem Durumu

Antarktika kirlenmemiş bölge olarak tanımlansa da aslında gerçek tam olarak böyle değildir. Bölgedeki insan faaliyetlerinin artması ve çeşitli yollarla bu bölgere ulaşan safsızlıklar bölgeyi kirletmektedir. Kutup bölgelerindeki safsızlıkların temel sebebi karasal kaynaklı, deniz tuzu kaynaklı ve biyojenik ve antropojenik kaynaklı olmaktadır. Ek olarak, volkanik patlamalar sonucu açığa çıkan kül bulutları ile safsızlıklar kutup bölgelerine taşınmaktadır. Bu gibi sebeplerle yapılan bazı çalışmalarda Antarktika'da bazı bölgelerde ağır metaller, istenmeyen iyonlar ve organik bileşiklere rastlanmıştır. Bu yüzden bu çalışmada buzullar içindeki safsızlıklara yönelmek istenmiştir.

Ancak ilk temel sorun buzulların erimesidir. Buzullardaki erimeler, analizlerin doğruluğunu olumsuz yönde etkilediği için istenmeyen bir durumdur. Buzulların erimemesi için analiz öncesi ve sonrası tüm işlemlerin soğuk ortamda gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu fikirden yola çıkarak, 2019 yılında proje kapsamında İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü bünyesinde 'Soğuk Oda Laboratuvar' açılışı gerçekleşmiştir. Analiz öncesi ve sonrası tüm işlemler bu laboratuvarda gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak buzulların her türlü nakliye işlemi kuru buz ile sağlanmıştır.

Yöntem

Buzullarda bozulma olmaması için analiz süreçlerinin soğuk ortamda yapılması planlanmıştır. Bundan dolayı soğuk oda laboratuvarı tasarlanmış ve planlanmıştır. 2019 yılında İTÜ Kimya Mühendisliği bünyesinde -40ºC sıcaklığına kadar inebilen Soğuk oda laboratuvar açılışı yapılmıştır.

IC analizi ile her bir buzul numunesindeki iyonlar belirlenmiştir. Analiz ile buzulların içerindeki F^-, Cl^-, NO_3^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{-2} anyonları ile Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{+2}, Ca^{+2} katyonların konsantrasyonları ölçülmüştür.

ICP-MS ile tespit edilen deniz tuzu kaynaklı ve/veya karasal kaynaklı olduğu düşünülen elementlerin olası kaynakları incelenmiştir. Bu elementler hem geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarına göre seçilmiş hem de litaratürdeki üst kabuk elementleri ve deniz tuzu elementlerine göre belirlenmiştir. İnceleme sırasında Kabuksal Zenginleştirme Faktörü (EFc) ve Okyanus Zenginleştirme Faktörü (EFo) değerleri hesaplanmıştır.

Safsızlık analizlerinin son kısmında Mikro-Raman Spektroskopisi ile analizler yapılmıştır. Bunun için ölçüm sistem ve prosedürü sıfırdan kurulmuş ve problemler belirlenmiştir. Bu problemler giderilmiş ve cihaz buz ölçümleri için hazır hale gelmiştir. Spektral pikler alınıp, içeriğindeki safsızlıklar belirlenmek amaçlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Buzullarda bozulma olmaması için analiz süreçlerinin soğuk ortamda yapılması planlanmıştır. Bundan dolayı soğuk oda laboratuvarı tasarlanmış ve planlanmıştır. 2019 yılında İTÜ Kimya Mühendisliği bünyesinde -40ºC sıcaklığına kadar inebilen Soğuk oda laboratuvar açılışı yapılmıştır.

IC analizi sonucunda, tüm numunelerde Cl^-, NO_3^-, SO_4^{-2}, Na^+, K^+, Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarına rastlanmıştır. F^-, NO_2^-, Br- ve NH_4^+ ise bazı buzul karotlarında tespit edilmiş, bazılarında ise görülmemiştir. Sodyum, kalsiyum, klor, magnezyum, potasyum ve brom iyonlarının deniz tuzu kaynaklı ve karasal kaynaklı olup olmaması litaratürde bulunan kütlesel oranlar referans alınarak incelenmiştir. Deniz tuzu kaynağı için sodyum iyonu, karasal kaynak içinse kalsiyum iyonu referans seçilmiştir. Gerekli hesaplamalar yapılmış ve iyonları olası safsızlık kaynakları belirlenmiştir.

ICP-MS ile her bir buzul numunesindeki Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cs, Ba ve Pb elementlerin konsantrasyonları ölçülmüştür. Bunlardan Na, Mg, K ve Ca elementleri, IC

ile de ölçüldüğünden IC/ICP-MS oranı ile buzulların homojenlikleri incelenmiştir. Litaratür araştırmaları sonucunda Na, Mg, K, Ca, Sr, Ba, Mn, Al, Fe ve Ti elementleri hem karasal kaynaklı hem deniz tuzu kaynaklı olabilmektedir. Bu kaynakları belirlemek her elementin Kabuksal Zenginleştirme Faktörü (EFc) ve Okyanus Zenginleştirme Faktörü (EFo) hesaplanmıştır. Formülde referans element için EFc ve EFo için sırasıyla baryum ve sodyum kullanılmıştır. Gerekli hesaplamalar yapılmış ve elementlerin olası safsızlık kaynakları belirlenmiştir.

Antarktika'dan toplanan 3 buzul karot numunesi ile Raman analizi yapılmıştır. Her numunede optimum koşullar ayarlanmış ve spektral ölçümleri alınmıştır. Piklerin analizi için cihazın raman kütüphanesi yeterli gelmemektedir. Bu yüzden spektroskopik piklerin analizleri için detaylı litaratür araştırmaları ilerleyen zamanlarda yapılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Antarktika, kutup, buzul, safsızlık, kimyasal analizler

Kaynakça

[1] Alaska Satellite Facility. Why do scientists study glaciers Erişim: 30 Mart 2022, https://asf.alaska.edu/information/glacier-power/glacier-power-why-do-scientists-study-glaciers
[2] Jouzel, J., (2013). A brief history of ice core science over the last 50 yr. Climate of the Past, 9(6), pp.2525–2547.
[3] Farman, J., Gardiner, B. & Shanklin, J. (1985). Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction. Nature 315, 207–210
[4] İnan Şimşek, A. (2019). Uluslararası Toplumun Kutup Politikaları: Arktik-Antarktika Karşılaştırması. Akdeniz İİBF Dergisi, 21. Yüzyıl Siyasetinde Kutuplar, 207-237.
[5] Çaputcu, E, Çaputcu, Ö. (2021). Türkiye'nin Arktik Bölge Politikası. Avrasya Sosyal ve Ekonomi Araştırmaları Dergisi, 8(1), 252-259.
[6] Atlas Dergisi. (2020). Gezegenimizin Uç Noktaları: Kutuplar. Erişim: 18 Mart 2022, https://www.atlasdergisi.com/
[7] Drewry, D. J. (2008). "The Antarctic Physical Environment". G. D. Triggs (Ed.). The Antarctic Treaty Regime: Law, Environment and Resources. Cambridge University Press, United Kingdom, 6-27.
[8] Watt, L. van der. (t.y.). Antarctica. Encyclopedia Britannica. Erişim: 12 Şubat 2022 https://www.britannica.com/place/Antarctica
[9] International Polar Foundation, (2009). Teaching Dossier 1. The Polar Regions.
[10] Martin, S. (2013). A history of Antarctica. Rosenberg Publishing.
[11] National Snow & Ice Data Center, (n.d.). Quick Facts on Ice Sheets https://nsidc.org/cryosphere/quickfacts/icesheets.html
[12] Sarıkaya, M.A. (2003). Buzullar. Mavi Gezegen Popüler Yerbilim Dergisi, Sayı:07
[13] Dobhal, D. & Mehta, M. (2010). Mountain Resource Management (Application of Remote Sensing and GIS) 111 Shrinking Himalayan Glaciers and their Impact on Environment.
[14] Özsoy, B. (2013). Deniz Buzulları – Antarktika. Antarktika'da Türk Araştırma Üssü Kurulması Çalıştayı.

DOKSORUBİSİN YÜKLÜ PDIPG NANOPARTİKÜLLERİNİN KRİYOPROTEKTAN VARLIĞINDA KARARLILIKLARININ ARAŞTIRILMASI

Serap Mert [1,*], Tuğba Koldankaya [2], Mehmet Onur Arıcan [2] & Olcay Mert [3]

[1] Kimya Teknolojisi Kocaeli Üniversitesi
[2] Polimer Teknolojisi Kocaeli Üniversitesi
[3] Kimya Bölümü Kocaeli Üniversitesi
seraperoksuz@gmail.com

Özet

Geleneksel kanser tedavilerinde ortaya çıkan dezavantajların üstesinden gelmek için çeşitli nano-boyutlu taşıyıcıların üretimi son yıllarda araştırmacıların odak noktası haline gelmiştir. Bunlar içerisinden polimerik nanopartiküller; biyobozunurluk ve biyouyumluluk, ilacın kontrollü salımı, uygun formülasyon koşullarının sağlanması gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır [1]. Nanoçöktürme, diyaliz, çözücü uzaklaştırma metodu gibi sıkça kullanılan nanopartikül (NP) hazırlama yöntemlerinde NP'ler sulu süspansiyon içerisinde üretilmektedir. Ortamdaki suyun uzaklaştırılmadan saklanması durumunda ise NP'lerde birtakım fiziksel ve kimyasal kararsızlıklar meydana gelebilmektedir [2]. Bu durumun üstesinden gelmek için sıklıkla liyofilizasyon (dondurma-kurutma) işlemi tercih edilmektedir. Ancak NP'ler dodurma-kurutma işlemleri sırasında birtakım streslere maruz kalarak bir araya gelme (agregasyon) eğiliminde olurlar [3]. NP'lerin liyofilizasyon süresince agregasyonu önlemek ve liyofilizasyon sonrası saklanmasında kararlılıklarını korumak için kriyoprotektan denilen çeşitli şeker çözeltileri kullanılmaktadır [4]. Bu çalışmada, Doksorubisin antikanser ilacı yüklü Poli(diizopropil glikolid) (PDIPG) NP'leri hazırlanmış ve partikül boyutu, boyut dağılımı (PDI) ve enkapsülasyon etkinliği (%EE) bakımından en uygun formülasyon belirlenmiştir. Bu NP'lerin kararlılıkları mannitol, glukoz ve sukroz şekerlerinin çözeltileri varlığında liyofilize edilerek detaylı bir şekilde incelenmiştir. Liyofilizasyon sırasında kararlılığı korunan NP formülasyonları 3 aya kadar farklı depolama sıcaklıklarında (+4 ve -20 °C) saklanmıştır ve PDIPG-DOX-NP'lerinin uzun süreli raf ömrü belirlenmiştir.

Problem Durumu

NP'lerin hazırlanmasından saklanmasına kadar geçen süreçte ilk fizikokimyasal durumlarının sağlanamaması klinik uygulamaları engelleyici niteliktedir. Çok küçük boyutlu olmaları sebebi ile geniş yüzey alanına sahip olan NP'ler özellikle uzun süreli saklama sırasında agregasyona uğrarlar, bu da fiziksel karasızlıklara sebep olur.

Bu sorunun üstesinden gelmek içinse genellikle sulu ortamda üretilen NP'lerden suyu uzaklaştırmak gerekmektedir. Ortamdaki suyu uzaklaştırmak için farmasötik endüstrisinde liyofilizasyon işlemi sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak tüm bu dondurma-kurutma süreçlerinde buz kristallerinin oluşumu gibi

birtakım streslere maruz kalan NP'ler agregasyona uğrayabilmektedir. Bu nedenle NP kararlılığının korunmasında liyofilizasyon işleminden önce bazı ön işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Dondurma kurutma sonrası elde edilen liyofilize kekler (NP'lerin kuru haldeki toz formları), enjekte edilebilir formlara dönüştürülmek üzere yeniden sulandırılır (yeniden yapılandırma). Ancak liyofilizasyon sırasında partiküllerin boyutsal kararlılığının korunamaması, toz haldeki NP'nin başarılı bir şekilde yeniden sulandırılmasını engeller. Bunun sebebi partiküllerin bir araya gelerek agregasyon meydana getirmeleridir.

Kriyoprotektan denilen şeker çözeltilerinin kullanımı ile büyük oranda agregasyon oluşumunun önüne geçilmektedir. NP kararlılığını koruyacak şeker çeşidi ve konsantrasyonunun belirlenmesi de oldukça önemli bir diğer kriterdir.

Yöntem

Çalışmanın ilk kısmı α-amino asitlerden olan L-valinden, L-izopropil hidroksi asitin (L-IPHA) sentezini içermektedir. Devamında ise sentezlenen IPHA'nın kondenzasyonu ile (toluen içerisinde ve *p*-toluensülfonik asit monohidrat varlığında) L-diizopropil monomeri (L-DIPG)'nin eldesi gelmektedir. Ardından L-DIPG'nin halka açılması polimerizasyon ile PDIPG homopolimeri elde edilmektedir.

Nanopartiküllerin hazırlanmasında tekli emülsiyon yöntemi kullanılmıştır. Tekli emülsiyon yöntemi daha çok hidrofobik ilaçların enkapsülasyonu için elverişlidir. Bunun için, ilk olarak hidroklorür tuzu şeklinde bulunan doksorubisin, ortama trietilamin (TEA) eklenmesi ile serbest forma dönüştürülerek hidrofilik formdan hidrofobik forma geçişi sağlanır. NP hazırlanması sırasında çeşitli parametreler denenerek en uygun partikül özelliklerini taşıyan (partikül boyutu, boyut dağılımı, %EE) formülasyon belirlenmiştir.

Hazırlanan NP'lerin liyofilizasyon sırasında kararlılığını korumak ve ilk haldeki boyutlarını sağlamak adına şeker çözeltileri NP çözeltisi içerisinde eklenmiştir. Ortama ilave edilen şeker çözeltileri büyük oranda agregasyonu önlemekte ve partikül stabilitesini sağlamaktadır. Doksorubisin yüklü PDIPG-NP'lerinde kararlılığın en iyi şekilde korunduğu formülasyonu belirlemek üzere detaylı bir liyofilizasyon süreci geliştirilmiştir. Bunun için üç farklı şeker çözeltisinin (mannitol, glukoz ve sukroz) üç farklı konsantrasyonu (%1, 5 ve 10) test edilmiştir.

Partikül boyutları ve boyut dağılımları liyofilizasyon öncesi ile kıyaslanarak NP'ler üzerinde boyutsal kararlılığı koruyan şeker türü ve konsantrasyonu araştırılmıştır. Şeker/NP formülasyonu 3 aya kadar iki farklı saklama sıcaklığında depolanarak uzun süreli raf ömrü belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Hazırlanan nanopartiküllerin kılcal damarlardan geçebilecek boyutlara sahip (<250 nm) ve partikül boyut dağılımlarının da küçük ve birbirine yakın olması (<0,1) beklenmektedir. Bunun için, nanopartiküllerin hazırlanması sırasında uygulanan koşulların optimize edilmesi ile (polimer

konsantrasyonu, sürfaktan konsantrasyonu, sonikasyon gücü, karıştırma süresi) en uygun NP formülasyonunu belirlemek hedeflenmiştir.

İzopropil sübstitüye yan gruplarına sahip olmalarından dolayı, metil/hidrojen yan gruplara sahip poli(laktid-ko-glikolid) (PLGA) ticari polimerine kıyasla, poli(diizopropil glikolid) (PDIPG) homopolimeri kullanılarak hazırlanan doksorubisin antikanser ilacı yüklü NP'lerin daha yüksek enkapsülasyon etkinliğine (%EE) sahip olması beklenmektedir. Bu avantajı ortaya çıkarmak için aynı koşullar altında hem PLGA hem de PDIPG-DOX NP'leri üretilerek ilaç yükleme verimliliği bakımından kıyaslaması yapılmıştır.

Optimizasyonu sağlanan doksorubisin yüklü PDIPG-NP'lerin dondurarak kurutma işlemi sırasında partikül kararlığını sağlamak için ortama ilave edilen şeker çözeltilerinin agregasyonu önlemesi beklenmektedir ve dahası, bu NP'lerin uzun süreli saklama sonunda yeniden yapılandırılması sonrası stabilitelerinin korunuyor olması beklenmektedir. Bunun için çalışmada detaylı bir liyofilizasyon süreci yürütülmüştür, üç farklı şeker grubundan olan mannitol, glukoz ve sukroz seçilerek ve bu şekerlerin üç farklı konsantrasyonu hazırlanarak hem şeker türünün hem de NP:kriyoprotektan konsantrasyon oranının kararlılık üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.

Çalışmanın asıl odak noktası ise uzun süreli saklanabilir toz haldeki PDIPG-DOX-NP'lerin eldesidir. Bunun için uzun süreli saklama çalışması yapılmıştır. Liyofilizasyon sonrası başarılı bir koruma sağlayan şeker türü/konsantrasyonunun belli bir saklama süresi sonunda da başarılı olması beklenmektedir. Bunun için 3 aya kadar iki farklı saklama sıcaklığında NP'ler depolanmıştır. Saklama süresi sonunda yeniden sulandırılarak partikül boyutları analiz edilen PDIPG-DOX-NP'lerin şeker varlığında 3 aya kadar saklanabilir toz formlarının üretildiği sonucuna varılmıştır. Bu sürenin daha uzun periyotlara kadar çıkarılmasında dahi NP'lerde boyutsal kararlılığın korunması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Poli(diizopropil glikolid), Doksorubisin, Nanopartikül, Liyofilizasyon

Kaynakça

[1] Valencia, P. M., Hanewich-Hollatz, M. H., Gao, W., Karim, F., Langer, R., Karnik, R., Farokhzad, O. C. 2011. "Effects of ligands with different water solubilities on self-assembly and properties of targeted nanoparticles", Biomaterials, 32, 6226-6233.

[2] Abdelwahed, W., Degobert, G., Stainmesse, S. Fessi, H. 2006. "Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations", Advanced Drug Delivery Reviews, 58, 1688-1713.

[3] Varshosaz, J., Eskandari, S., Tabbakhian, M. 2012. "Freeze-drying of nanostructure lipid carriers by different carbohydrate polymers used as cryoprotectants", Carbohydrate Polymers, 88, 1157-1163.

[4] Almalik, A., Alradwan, I., Kalam, M. A., Alshamsan, A. 2017. "Effect of cryoprotection on particle size stability and preservation of chitosan nanoparticles with and without hyaluronate or alginate coating", Saudi Pharmaceutical Journal, 25, 861-867.

[5] Holzer, M., Vogel, V., Mäntele, W., Schwartz, D., Haase, W., Langer, K. 2009. "Physico-chemical characterisation of PLGA nanoparticles after freeze-drying and storage", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 72, 428-437.

İLAÇ SALIM SİSTEMLERİ İÇİN PEG BAZLI POLİ(ALKİL SÜBSTİTÜYE GLİKOLİD) YILDIZ KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ

Olcay Mert [1,*], Duygu Çetin [2], Sezer Karaşahin [2], Gökhan Duruksu [3], Serap Mert [4] & Yusufhan Yazır [3]

[1] Kimya Bölümü Kocaeli Üniversitesi
[2] Polimer Teknolojisi Kocaeli Üniversitesi
[3] Kök Hücre ve Gen Tedavileri Araştırma ve Uygulama Merkezi Kocaeli Üniversitesi
[4] Kimya Teknolojisi Kocaeli Üniversitesi
omert6@gmail.com

Özet

Merkezi bir dallanma noktasından (çekirdek) yayılan doğrusal kollara sahip yıldız polimerler dallanmış makromoleküler mimarilerin geniş bir sınıfını kapsamaktadır (1). İyi tanımlanmış özellikleri ve daha kompakt ve kompleks mimarileri ile yıldız polimerler araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmektedir. Daha fazla kola sahip yıldız polimerler doğrusal analoglarına kıyasla daha fazla ilaç molekülü taşıyabilme ve hedefli salım için hedefleyici bir molekül ile fonksiyonelleştirilebilme özelliklerine sahiptir (2-4). Yıldız polimerler, kompakt yapıları bir başka deyişle daha küçük hidrodinamik hacimleri ve dönme yarıçapları sayesinde kandan kolayca uzaklaştırılamazlar ve bu sayede biyoyararlanımları artar (2, 3). Suda ve organik çözücüde çözünebilme yeteneği, biyouyumluluk, toksik olmama gibi özelliklere sahip olan PEG, amfifilik özellikteki yıldız kopolimerlerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan bir polimerdir (5). Bu çalışmada dört kollu poli(izobütil metil glikolid)-OH (PIBMG-OH) ve poli(izopropil metil glikolid)-OH (PIBMG-OH) yıldız homopolimerlerine dikarboksilik asit PEG'in (COOH-PEG2000-COOH) ester bağıyla konjugasyonu sağlanarak poli(izobütil metil glikolid)-b-PEG-COOH (PIBMG-b-PEG-COOH) ve poli(izopropil metil glikolid)-b-PEG-COOH (PIPMG-b-PEG-COOH) yıldız kopolimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen yıldız kopolimerlerin karakterizasyonları spektroskopik (1H-NMR) ve kromatografik (GPC) tekniklerle yapılmıştır.

Problem Durumu

Yıldız polimerlerin özel mimarileri sebebiyle birçok karakteristik özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Örneğin, yıldız polimerler aynı molekül ağırlığındaki doğrusal analoglarına kıyasla daha küçük bir hidrodinamik çap ve daha düşük viskoziteye sahiptir. İlave olarak, kendilerine özgü morfoloji, bozunma profili ve termal özellik gösterirler (6). Yüksek ilaç içeriği ve ilacı yüksek hapsetme etkinliği gösterebilen polilaktit-b-PEG (PLA-b-PEG) yıldız kopolimerleri, misel ve nanopartikül uygulamaları için akıllı ilaç taşıyıcılar olarak düşünülebilir. Doğrusal PLA ve PLA-b-PEG kopolimerlerine kıyasla yıldız yapıdaki PLA-PEG polimerleri, daha kısa bozunma süreleri gösterirken ilacı hedef dokuya sürdürülebilir bir şekilde salabilme özelliğine sahiptirler (5). Diğer taraftan standart PLA polimerlerine ilaç salımı, biyouyumluluk, enjekte edilebilirlik, bozunurluk gibi özellikleriyle iyi bir alternatif

oluşturabilen poli(sübstitüye glikolid) polimerleri üzerine özellikle son yıllarda kaydedeğer bir ilgi mevcuttur (7-10). Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda doğrusal yapıdaki poli(sübstitüye glikolid) polimerlerinin sentezi ve özellikleri incelenmesine karşın, bu çalışma ile literatürde ilk kez yıldız yapıdaki poli(alkil sübstitüye glikolid)-b-PEG-COOH (PIBMG-b-PEG-COOH ve PIPMG-b-PEG-COOH) kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Yöntem

PIBMG-b-PEG-COOH ve PIPMG-b-PEG-COOH yıldız kopolimerlerinin sentezi 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada izobütil metil glikolid (3-izobütil-6-metil-1,4-diokzan-2,5-dion, IBMG) ve izopropil metil glikolid (3-izopropil-6-metil-1,4-diokzan-2,5-dion, IPMG) monomerlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla L-2-hidroksi-4-metilpentanoik asit ve L-2-hidroksi-3-metilbütanoik asit α-hidroksi asitlerinin 2-bromopropiyonil bromür ile dietil eter ve trietil amin varlığında kondenzasyon tepkimesiyle halojenlenmiş karboksilik asit ara ürünleri (sırasıyla 2-((2-bromopropanoil) oksi)-4-metilpentanoik asit ve 2-((2-bromopropanoil) oksi)-3-metilbütanoik asit) oluşturulup, DMF varlığında NaHCO3 ile halka siklizasyon reaksiyonu ile IBMG ve IPMG monomerleri sentezlenmiş ve karakterizasyonları spektroskopik (NMR, FTIR) yöntemlerle yapılmıştır (10). İkinci aşamada IBMG ve IPMG monomerlerinin pentaeritritol başlatıcısı ve kalay oktoat katalizörü varlığında halka açılma polimerizasyonuyla dört kollu poli(izobütil metil glikolid)-OH ve poli(izopropil metil glikolid)-OH yıldız homopolimerleri sentezlenerek spektroskopik 1H-NMR ve kromatografik GPC yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Son aşamada ise sentezlenen yıldız homopolimerlere dikarboksilik asit PEG'in DCC ve DMAP varlığında ester bağıyla konjugasyonu sağlanarak PIBMG-b-PEG-COOH ve PIPMG-b-PEG-COOH yıldız kopolimerleri sentezlenmiştir. Reaksiyon ortamındaki PEG'in aşırısı diyaliz yöntemiyle uzaklaştırılmıştır ve ardından sentezlenen kopolimerler 1H-NMR ve GPC teknikleriyle karakterize edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

İzobütil metil glikolid monomerinin ^{1}H-NMR spektrumunda, 2-((2-bromopropanoil) oksi)-4-metilpentanoik asit ara ürününe kıyasla CH protonunda meydana gelen daha düşük alana kayma (4,44 → 5,05 ppm) sentezin gerçekleştiğini göstermektedir. Monomerin ATR-FTIR spektrumunda halkanın kapanması ile oluşan ester grubu sayesinde ara ürünün karboksilik asit grubunun karbonil gerilmesine (1726 cm^{-1}) kıyasla karbonil gerilmesindeki (1749 cm^{-1}) kayma sentezin gerçekleştiğine dair ilave bilgi vermektedir. İzopropil metil glikolid monomerinin 1H-NMR, 13C-NMR ve ATR-FTIR spektrumlarında da 2-((2-bromopropanoil) oksi)-3-metilbütanoik asit ara ürünü ile kıyaslandığında benzer kayma değerleri gözlenmiştir (10).

Poli(izobütil metil glikolid)-OH yıldız homopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumunda, PIBMG tekrarlayan birimlerinin tüm protonlarına ait pikler beklenilen yerlerde görülmüştür. Ayrıca piklerin altında kalan alanların proton sayıları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Hedeflenen molekül ağırlığına (5730) yakın molekül ağırlığına (MnGPC: 5380 g/mol, MnNMR: 4400 g/mol) sahip yıldız homopolimer %100 dönüşüm ile 1 saatlik kısa bir reaksiyon süresinde sentezlenmiştir. PIPMG-OH yıldız homopolimeri için de benzer sonuçlar bulunmuştur.

Poli(izobütil metil glikolid)-b-PEG-COOH yıldız kopolimerinin 1H-NMR spektrumunda, PIBMG tekrarlayan birimlerinin tüm protonlarına ait pikler görülmüştür. Ayrıca 3,64 ppm'de PEG molekülünün tekrarlayan birimlerindeki CH_2 protonlarına ait tekli pik gelmiştir. NMR spektrumunda piklerin integrasyonu alınarak hesaplanan alanların da proton sayıları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Özetle, ^{1}H-NMR analizi sonucundan PEG'in yapıya konjuge olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca PIBMG-OH (MnGPC: 5380 g/mol, MnNMR: 4400 g/mol) yıldız homopolimerine kıyasla kopolimerin (MnGPC: 9880 g/mol, MnNMR: 12930 g/mol) molekül ağırlığında görülen artışta sentezin gerçekleştiğini göstermektedir. Poli(izopropil metil glikolid)-b-PEG-COOH yıldız kopolimeri için de benzer sonuçlar bulunmuştur.

Sentezlenen PEG bazlı poli(alkil sübstitüye glikolid) yıldız kopolimerleri çeşitli antikanser ilaç yüklü nanoformülasyonların hazırlanması ile ilaç salım sistemi uygulamalarında kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Bu çalışma 119Z129 no'lu Cost projesi ile Tübitak tarafından desteklenmektedir

Anahtar Kelimeler: Poli(sübstitüye glikolid), Polilaktit, Yıldız polimer, PEG

Kaynakça

1. Ren JM, McKenzie TG, Fu Q, Wong EH, Xu J, An Z, et al. Chem Rev. 2016; 116(12): 6743-836.

2. Yang DP, Oo M, Deen GR, Li Z, Loh XJ. Macromol Rapid Commun. 2017; 38(21).

3. Chen Y, Yang Z, Liu C, Wang C, Zhao S, Yang J, et al. Int J Nanomedicine. 2013; 8: 4315-26.

4. Zhu J, Zhou Z, Yang C, Kong D, Wan Y, Wang Z. J Biomed Mater Res A. 2011; 97(4): 498-508.

5. Kubisa P, Lapienis G, Biela T. Polymers for Advanced Technologies. 2021; 32(10): 3857-66.

6. Huang H-X, Yang K-K, Wang Y-Z, Wang X-L, Li J. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2006; 44(3): 1245-51.

7. Bandelli D, Alex J, Helbing C, Ueberschaar N, Görls H, Bellstedt P, et al. Polymer Chemistry. 2019; 10(40): 5440-51.

8. Nifant'ev IE, Shlyakhtin AV, Bagrov VV, Tavtorkin AN, Komarov PD, Churakov AV, et al. Polymer Chemistry. 2020; 11(43): 6890-902.

9. Onur Arıcan M, Mert O. Polymer Chemistry. 2020; 11(27): 4477-91.

10. Çetin D, Arıcan MO, Kenar H, Mert S, Mert O. Macromolecules. 2021; 54(1): 272-90.

KARBON NANOTÜP TAKVİYESİNİN FONKSİYONEL ELASTOMERLER İÇEREN GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT)/POLİ(ETİLEN NAFTALAT) (R-PET/PEN) KARIŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Sertan Yeşil

Kimya Mühendisliği Atılım Üniversitesi
sertan.yesil@atilim.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, fonksiyonel elastomerlerle karıştırılmış geri dönüştürülmüş poli(etilen tereftalat) (r-PET) ve poli(etilen naftalat) (PEN) karışımları bazlı karbon nanotüp (CNT) katkılı kompozitlerin mekanik, termomekanik, termal, elektriksel özellikleri ve morfolojisi incelenmiştir. Karışımların ve kompozitlerin hazırlanması sırasında PET ve PEN arasındaki karışabilirliği sağlamak için iki tip fonksiyonel elastomer; etilen-etil akrilat-maleik anhidrit (E-EA-MAH) terpolimeri ve etilen-metil akrilat-glisidil metakrilat (EMA-GMA) terpolimeri kullanılmıştır. Tüm kompozitler ve karışımlar, laboratuvar ölçekli bir çift vidalı mikro ekstrüder kullanılarak hazırlanmıştır. Laboratuvar ölçekli enjeksiyon kalıplama cihazı ile test numuneleri hazırlanmıştır. Termomekanik testlerin sonuçları incelendiğinde, her iki elastomerin kullanımının da r-PET ve PEN arasındaki karışabilirliği arttırdığı görülmüştür. Morfolojik analizler, E-EA-MAH içeren karışımların ve kompozitlerin, E-MA-GMA içeren numunelerle karşılaştırıldığında daha küçük elastomer faz boyutlarıyla daha homojen bir faz dağılımı sergilediğini göstermiştir. E-EA-MAH ile hazırlanan numunelerin, daha homojen elastomer faz dağılımı nedeniyle E-MA-GMA içeren numunelerden daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, CNT ilavesi, her iki elastomer türü için de numunelerin mekanik özelliklerini iyileştirmiştir. Mekanik test sonuçlarının aksine E-MA-GMA ile hazırlanan numunelerin, CNT partiküllerinin polimerik fazlar arasındaki seçici dağılımındaki farklılıklardan dolayı E-EA-MAH içeren numunelere göre daha yüksek elektriksel iletkenlik değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Problem Durumu

Poli(etilen tereftalat) (PET), gıda ambalajları, elyaflar ve filmler gibi çeşitli uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılan termoplastik bir polyesterdir [1]. Ancak, bu gıda ambalajlarının çoğu sadece bir kez kullanılmakta ve bu da ciddi çevre kirliliği yaratmaktadır. Bu nedenle son yıllarda PET geri dönüşümüne daha fazla önem verilmektedir. Bununla birlikte, geri dönüştürülmüş poliesterler, moleküler ağırlıkta bir azalmaya yol açan hidrolitik ve termal bozulmalara maruz kalmakta ve bu da geri dönüştürülmüş malzemenin mekanik özelliklerini ve kalıplama kabiliyetini azaltmaktadır. Poli(etilen naftalat) (PEN), ultraviyole ışığa dayanıklılık, sıcak dolum kabiliyeti, yüksek modül ve kimyasal maddelere karşı direnç gibi üstün özelliklere sahiptir. PET'in ana zincirdeki benzen halkası yerine, PEN'de naftalat grubu vardır

ve bu durum PEN'i PET'e kıyasla daha sert hale getirmekte ve ayrıca daha yüksek ısı direnci, mekanik özellikler ve daha iyi bariyer özellikleri sağlamaktadır[2]. Ancak PEN, PET'ten daha pahalıdır ve bu durum onun endüstriyel alanlarda kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle, PEN'in üstün özellikleri ile PET'in düşük maliyetinin birleştirilmesinin, geri dönüştürülmüş PET'in özelliklerini iyileştirerek yeni performans gerekliliklerine ulaşılmasında faydalı olması ve PEN'in endüstriyel kullanımını artırması beklenmektedir [3]. Kimyasal ve yapısal benzerliklere rağmen, PET ve PEN temelde karışamaz polimerlerdir. İşlevsel elastomerlerin kullanımı yoluyla reaktif ekstrüzyonun, basitliği ve büyük ölçekli üretim için uygunluğu nedeniyle bu duruma iyi bir çözüm olabileceği değerlendirilmiştir. Karbon nanotüp (CNT) bazlı polimer kompozitler, basınca, sıcaklığa ve gaza duyarlılık ile geliştirilmiş elektriksel, mekanik ve termal özelliklere sahiptir. Literatürde CNT dolgulu PET [4–6] ve PEN [7] için ayrı ayrı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalar, küçük parçacık boyutuna sahip CNT'nin homojen dağılımı ve polimer matrisi ile CNT arasında iyi arayüz etkileşiminin, CNT'nin istisnai fiziksel özellikleriyle polimerlerin elektriksel, mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmek için bu iki polimer için yüksek potansiyele sahip bir dolgu maddesi olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada, literatürde bir ilk gerçekleştirilerek PET ve PEN karışımlarının karışabilirlikleri fonksiyonel elastomerler yardımıyla arttırılmış ve bu karışımlar ile CNT katkılı kompozitler hazırlanmıştır.

Yöntem

r-PET ve PEN, ekstrüzyon ve kalıplama işlemlerinden önce 90 °C'de 12 saat kurutulmuştur. 70/30 (ağırlık oranı) r-PET/PEN harmanı, fonksiyonel elastomerler (% 5 ve 10 ağırlık) ve CNT partikülleri (% 1-3 ağırlık) ile 295 °C ve 100 rpm'de 3 dakika boyunca laboratuvar ölçeğinde çift vidalı mini ekstruder (15 ml micro-compounder, DSM Xplore) içinde karıştırılmıştır. Ekstrüzyon işleminden sonra, tüm test numuneleri laboratuvar ölçekli bir enjeksiyon kalıplama makinesi (12 ml micro injection molder, DSM Xplore) kullanılarak 295 °C varil sıcaklığında, 25 °C kalıp sıcaklığı ve 10 bar enjeksiyon basıncı ile kalıplanmıştır. Örneklerin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL JSM-6510) ile incelenmiştir. Gerilme özellikleri bilgisayar kontrollü Lloyd Instruments-LRX Plus model üniversal test cihazı ile ASTM:D 638-10 standardına göre belirlenmiştir. Numunelerin darbe dayanım değerleri ASTM: D 6110-10 standardına göre 5.5 J çekiçle donatılmış Ceast Resil Impactor 9050 darbe test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Termomekanik özellikler, bir DMA 50 analiz cihazı olan 01 dB-Metravib kullanılarak gerilim modunda gerçekleştirilen Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ile ölçülmüştür. CNT içeren numunelerin elektriksel özdirenç değerleri, Haoyue M890G dijital multimetre kullanılarak iki nokta prob yöntemiyle ölçülmüştür. Numunelerin termal özellikleri, nitrojen atmosferi altında Mettler Toledo DSC 1 cihazı ile Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizleri yapılarak incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma kapsamında, laboratuvar ölçekli çift vidalı mini ekstrüderde hazırlanan fonksiyonel elastomerler ve CNT içeren r-PET ve PEN karışımlarının morfolojileri, mekanik, termomekanik, elektriksel ve termal özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Bu özelliklerin sonuçları, numunelerin içindeki ortalama elastomer fazı boyutunun, dağılımının ve CNT'nin seçici lokalizasyonunun, numune özelliklerinin varyasyonunda çok önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Taramalı elektron mikroskopu

kullanılarak gerçekleştirilen morfolojik analizler, E-EA-MAH elastomerinin ortalama faz boyutunun, tüm numuneler için daha homojen bir dağılımla E-MA-GMA elastomerinin ortalama faz boyutundan daha küçük olduğunu göstermiştir. Numune bileşenlerinin yüzey enerjileri dikkate alınarak gerçekleştirilen ıslatma katsayısı hesaplamaları, CNT partiküllerinin teorik olarak r-PET/PEN ve E-MA-GMA fazları arasındaki arayüzeyde, E-EA-MAH içeren numuneler için ise r-PET/PEN fazında yer alması gerektiğini göstermiştir. Numunelerin tan δ eğrileri, fonksiyonel elastomerlerin kullanımının r-PET ve PEN arasındaki karışabilirliği arttırdığını ortaya çıkarmıştır. E-EA-MAH içeren numunelerin mekanik ve termomekanik özelliklerinin, yukarıda da belirtildiği üzere, numunelerin morfolojilerinde gözlemlenen farklılıklar nedeniyle E-MA-GMA içeren numunelerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Elastomer içeren numuneler için en yüksek gerilme mukavemeti ve Young modülü değerleri sırasıyla B/5MAH/1CNT kodlu (53 MPa) ve B/5MAH/3CNT kodlu (2270 MPa) numunelerde gözlenmiştir. Öte yandan, E-MA-GMA ile hazırlanan kompozitlerin elektriksel özdirenç değerlerinin, CNT'nin r-PET/PEN ile elastomer fazı arasındaki arayüzeyde seçici lokalizasyonu sonucunda, E-EA-MAH bazlı olanlardan daha düşük olduğu tespit edilmiştir. B/10GMA/3CNT kodlu ve B/10MAH/3CNT kodlu örneklerin elektriksel özdirenç değerleri sırasıyla yaklaşık 100 ve 10000 ohm.cm olarak ölçülmüştür. B/5MAH/1CNT kodlu numunenin gerilme mukavemeti değerinin saf r-PET'inkinden %15 daha yüksek olduğu da dikkate alındığında, numunelerde uygun morfoloji oluşturulabildiği sürece, r-PET'in mekanik ve elektriksel özelliklerinin bu polimerin, PEN, fonksiyonel elastomerler ve CNT ile harmanlanması yardımıyla iyileştirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poli(etilen tereftalat), Poli(etilen naftalat), Fonksiyonel elastomer, Karbon nanotüp, Mekanik özellikler, Elektriksel iletkenlik

Kaynakça

[1] Tan C, Ahmad I, Heng M. Characterization of polyester composites from recycled polyethylene terephthalate reinforced with empty fruit bunch fibers. Mater Des 2011;32:4493–501.

[2] Shi Y, Jabarin SA. Transesterification reaction kinetics of poly(ethylene terephthalate/poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends. J Appl Polym Sci 2001;80:2422–36.

[3] Okamoto M, Kotaka T. Phase separation and homogenization in poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate)/poly(ethylene terephthalate) blends. Polymer 1997;38:1357–61.

[4] Hu GJ, Zhao CG, Zhang SM, Yang MS, Wang ZG. Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes. Polymer 2006;47:480–8.

[5] Shen L, Gao X, Tong Y, Yeh A, Li R, Wu D. Influence of different functionalized multiwall carbon nanotubes on the mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) fibers. J Appl Polym Sci 2008;108:2865–71.

[6] Kobayashi H, Shioya M, Tanaka T, Irisawa T, Sakurai S, Yamamoto K. A comparative study of fracture behavior between carbon black/poly(ethylene terephthalate) and multiwalled carbon nanotube/poly(ethylene terephthalate) composite films. J Appl Polym Sci 2007;106:152–60.

[7] Kim JY, Han SI, Kim DK, Kim SH. Mechanical reinforcement and crystallization behavior of poly(ethylene 2,6- aphthalate) nanocomposites induced by modified carbon nanotube. Comp Part A: Appl Sci Man 2009;40:45–53.

FARKLI DOLGULARIN ELEKTROSTATİK TOZ BOYALARIN REOLOJİK DAVRANIŞLARINA VE İLK ATIM VERİMLİLİĞİ ÜZERİNE YAPTIĞI ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Perihan Gündağ [1], Fatma Zeyrek [1], Kemal Cerit [1], Aslı Solmaz [1],

Irem Zerey [1] & Ismail Aydın [2,*]

[1] Ar-Ge Jotun Boya San. ve Tic.a.ş.
[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
i.aydin@iuc.edu.tr

Özet

Bu çalışma; epoksi-polyester matrisli elektrostatik toz boyalarda kullanılan farklı dolguların boya bileşimine yaptığı reolojik etkilerini belirleyerek akış davranışlarının iyileştirilmesini ve böylece gerek transfer verimliliğinin gerekse homojen ve dayanıklı yüzey kaplamalarının sağlanmasını amaç edinmektedir. Çalışma kapsamında dolgu ya da dolgu paçalı olarak; toz boyada en yaygın kullanılan (ağırlıkça) 70/30 epoksi/polyester (EP/PE) sistem kıyaslama amaçlı tercih edilmiştir ve yine siyah ve beyaz olmak üzere her dolgu bu renklerde test edilmiştir. Dolgu olarak baryum sülfat, kalsiyum karbonat, feldspar, dolomit, talk, kaolen, alüminyum trihidroksit denemeleri yapılmıştır ve bunlara ek olarak çöktürülmüş (presipite) baryum sülfat, çöktürülmüş (presipite) kalsiyum karbonat kullanılmıştır. Akışkanlaştırıcı ajan olarak da nano ve 3 mikron tane boyutlarında iki farklı fumed silika kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında test edilen dolgular için DSC, ilk atım verimliliği ve toz reoloji verileri değerlendirilerek sonuçlar rapor edilmiştir. DSC verilerinden, tüm beyaz ve tüm siyah formül çalışmalarında kullanılan dolguların yapının camsı geçiş sıcaklığının (Tg) değişmesinde önemli ölçüde etki göstermediği tespit edilmiştir. Yine beyaz toz boya formülasyonunda en iyi atım verimliliği doğal baryum sülfat ile elde edilirken siyah toz boya formülasyonlarında ise sodyum feldspar ile elde edilmiştir. Referans formüle göre her iki çalışmada da ilk atım verimliliği %13 civarında artmıştır Reoloji sonuçları ayrıca rapor edilmiştir.

Problem Durumu

Toz boya teknolojisi, beyaz eşya ve otomotiv sektörü gibi birçok endüstriyel alanlarda yer alan metal aksamların boyanmasında tercih edilen bir yöntemdir. Çevre dostu bir proses olan toz boya teknolojisi, petrol kaynaklı uçucu solvent içermemesi nedeniyle aynı zamanda işçi sağlığını da koruyan bir boyama sistemidir. Elektrostatik toz boya, temelde elektrostatik olarak metal yüzeylerin kaplanması ve sonrasında ise ısı/UV etkisi ile kürleştirilerek sonuçlanması mekanizmalarıyla çalışır. Mikron boyutlardaki toz partikül içeriği ile ince kaplamaların oluşturulması ve kürleyici ajanlar yardımıyla da son ürün üzerlerinde dayanıklı filmlerin elde edilebilmesi bu yöntemle sağlanabilmektedir. Elektrostatik yükleme ile yapılan kaplama işleminin metal yüzeylerde daha ince, homojen ve dayanıklı olması, ulaşılmak istenilen temel nitelikler arasında olup ilgili sektörde temel problemler arasındadır. Bu

aşamada toz boya taneciklerinin yüzeye tutunma problemi, yapının toz reolojik özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Tozların nem tutmaları nedeniyle, daha ince yapılı partiküllerin miktarları artmakta ve dolayısıyla transfer akışkanlık oranında değişiklikler gözlenmektedir. Yine bir problem olan bu durum; tüm toz yapının reolojik özelliklerini olumsuz etkileyerek sonraki boyama işlemlerinde boya kalitesini aşağı çekmektedir. Bu sorunun çözümü için ilk transfer verimliliği (first pass transfer efficiency) özelliklerinin artırılması gerekir. Transfer verimliliği; kaplanan parça üzerine aktarılan boyanın, tabancadan püskürtülen boyaya oranı şeklinde ifade edilir. Tüm bu problemlerden dolayı, performans düşüşünün önlenmesi amacıyla tozun reolojik davranışlarının iyileştirilmesi gereklidir. Nitekim reolojik özellikler aynı zamanda tozun Faraday Kafes Etkisi'nin azaltılmasını ve boyanması zor girintili alanlara küçük parçaların da girebilmesini sağlayarak homojen boyamaya imkân sağlar. Bu çalışma; epoksi-polyester matrisli elektrostatik toz boyalarda kullanılan farklı dolgu türlerinin boya bileşimine yaptığı reolojik etkilerini belirleyerek problemlerin tespitini ve elde edilen veriler doğrultusunda akış davranışlarının iyileştirilmesini ve böylece gerek transfer verimliliğinin gerekse homojen ve dayanıklı yüzey kaplamalarının sağlanmasını amaç edinmektedir.

Yöntem

Bu çalışma kapsamında kullanılan toz boya hazırlama prosesinde önce; bağlayıcı sistem (polimer matris) olan karboksile doymuş polyester reçine ile kürlenme ajanı olan epoksi reçine tartıma alınmıştır. Bunlarla birlikte; katkı maddeleri, pigmentler ve dolgular tartım sonrasında hammadde karıştırma, ekstrüzyon işlemi ve mikronize öğütme aşamalarından geçirilerek elktrostatik toz boya formülasyonları hazırlanmıştır.

Dolgu ya da dolgu paçalı olarak; toz boyada en yaygın kullanılan (ağırlıkça) 70/30 epoksi/polyester (EP/PE) sistem kıyaslama amaçlı tercih edilmiştir ve yine siyah ve beyaz olmak üzere her dolgu bu renklerde test edilmiştir. Dolgu olarak baryum sülfat, kalsiyum karbonat, feldspar, dolomit, talk, kaolen, alüminyum trihidroksit denemeleri yapılmıştır ve bunlara ek olarak çöktürülmüş (presipite) baryum sülfat, çöktürülmüş (presipite) kalsiyum karbonat kullanılmıştır.

Çalışmalar süresince dolgular; beyaz boyada ağırlıkça %15 siyah boyada ise %33 oranında formüle girilmiştir. Beyaz boyada dolgu dışında %25 titanyum dioksit inorganik katkı olarak formüle eklenmiştir. Siyah boyada ise %1 karbon karası formüle eklenmiştir. Bu çalışma kapsamında test edilen dolgular için DSC, ilk atım verimliliği ve toz reoloji verileri ele alınmıştır. Reoloji testleri Anton Paar reometresi (MCR302, Anton Paar GmbH, Avusturya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Beyaz 70/30 EP/PE toz boyada farklı dolgular için DSC sonuçları: Tüm beyaz formül çalışmalarında kullanılan dolguların yapının camsı geçiş sıcaklığının (Tg) değişmesinde önemli ölçüde etki göstermediği tespit edilmiştir.

Siyah 70/30 EP/PE toz boyada farklı dolgular için DSC sonuçları: Tüm siyah formül çalışmalarında kullanılan dolguların yapının camsı geçiş sıcaklığının (Tg) değişmesinde önemli ölçüde etki göstermediği tespit edilmiştir.

Beyaz 70/30 EP/PE toz boyada farklı dolgular için ilk atım verimliliği sonuçları: Beyaz toz boya formülasyonunda en iyi atım verimliliği doğal baryum sülfat ile elde edilmiştir. Referans formüle göre ilk atım verimliliğinde %13 civarında artış görülmüştür. Ancak formülasyonun yoğunluğu ve PVC (pigment volume concentration) değerlerinin yüksek olması titanyum dioksit içeriği nedeniyle sonuçlar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu formülasyonda rutil titanyum dioksitin iletken olmaması ve formülasyonda yüksek oranda bulunması nedenleriyle bu durum, formülün şarjlanmasını önemli ölçüde etkilemiştir. Sonuçlardan görüleceği üzere farklı kimyasal yapı ve farklı morfolojiye sahip dolgular arasında çok önemli bir fark gözlemlenmemiştir.

Siyah 70/30 EP/PE toz boyada farklı dolgular için ilk atım verimliliği sonuçları: Siyah formülasyonda en iyi atım verimliliği sodyum feldspar ile elde edilmiştir. Referans formüle göre ilk atım verimliliğinde %13 civarında artış görülmüştür. Ancak formülasyonun yoğunluğu ve PVC (pigment volume concentration) değerlerinin yüksek olmaması karbon karası içeriği nedeniyle sonuçlar üzerinde önemli bir etkiye sahip olmuştur. Bu formülasyonda karbon karasının iletken olması; beyaz formülasyonlara kıyasla hazırlanan formüllerin şarjlanmasını önemli ölçüde etkilemiştir. Sonuçlardan görüleceği üzere farklı kimyasal yapı ve farklı morfolojiye sahip dolgular arasında önemli bir fark gözlemlenmiştir.

Toz reolojisi sonuçları: Beyaz elektrostatik toz boya formülasyonu çalışmalarında; dolgusuz referans formüle kıyasla en yakın sonuçlar doğal baryum sülfat ve sodyum feldspar ile elde edilmiştir. Ancak yüzey özelliklerine göre parlaklık, yüzey düzgünlüğü kalite parametreleri nedenleriyle en iyi sonuç doğal baryum sülfat ile elde edilmiştir. Deaeration (içinde hava tutabilme kapasitesi) ve pressure drop (ilk akışa geçtiği hacimsel akış hızı) verileri için önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Siyah elektrostatik toz boya formülasyonu çalışmalarında; siyah dolgusuz referans formüle kıyasla en yakın sonuçlar sodyum feldspar ile elde edilmiştir. Deaeration (içinde hava tutabilme kapasitesi) ve pressure drop (ilk akışa geçtiği hacimsel akış hızı) verileri için önemli bir fark gözlemlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrostatik toz boya, dolgular, reoloji, ilk atım verimliliği

Kaynakça

[1] Mills, David, Mark G. Jones, and Vijay K. Agarwal. Handbook of pneumatic conveying engineering. CRC Press, 2004.

[2] Huang, Qing, Hui Zhang, and Jesse Zhu. "Flow properties of fine powders in powder coating." Particuology 8.1 (2010): 19-27.

[3] N. Toljic, K. Adamiak, G. S. P. Castle. Determination of Particle Charge to Mass Ratio Distribution in Electrostatic Applications: A Brief Review of Electrical and Computer Engineering, University of Western Ontario

[4] Huang, Qing, Hui Zhang, and Jesse Zhu. "Experimental study on fluidization of fine powders in rotating drums with various wall friction and baffled rotating drums." Chemical Engineering Science May 2009: 2234-2244.

[5] Huang, Qing, Hui Zhang, and Jesse Zhu. "Onset of an innovative gasless fluidized bed—comparative study on the fluidization of fine powders in a rotating drum and a traditional fluidized bed." Chemical Engineering Science: 1261-1273.

[6] Aydın, İ. Powder Rheology Lecture Notes, İstanbul University-Cerrahpaşa, Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, Rheology Laboratory.

EPOKSİ ORGANİK KAPLAMADA KARBON YAPILI NANODOLGULARIN KOROZYON VE MEKANİK TEST PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Cemre Kocahakimoglu

Otb Bal Akzonobel Kemipol A.ş.
ckocahakimoglu@akzonobelkemipol.com.tr

Özet

Son zamanlarda birçok amaç için kullanım imkânı sunan karbon yapılı malzemeler, bilim dünyasının ilgisini çekmektedir. Bu çalışmanın kapsamındaki malzemelerden biri grafen, diğeri ise grafen malzemesinin tüp haline getirilmesiyle oluşturulan tek duvarlı karbon nanotüplerdir. Bu malzemelerin endüstriyel kullanım alanına sahip iki bileşenli epoksi astarda incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda epoksi solventli astardaki korozyon, nem ve mekanik test performansları incelenmiştir. Ayrıca mekanik test ve stabilite performansları da irdelenmiştir. Daha önce yapılan literatür çalışmalarının çoğunluğunda grafen ve karbon nanotüp malzemelerinin mekanik test performanslarıyla beraber korozyon performansları, kıyaslamalı olarak solventli organik kaplama sistemlerinde incelenmemiştir. Ayrıca daha önce yapılan çalışmaların çoğunluğunda kullanılan karbon nanodolgu malzemeleri genellikle laboratuvar şartlarında elde edildiği için endüstriyel kullanımlara yönelik test sonuçları yeterli sayıda değildir. Bu çalışma ile endüstriyel kullanıma yönelik sonuçların elde edilmesi ve grafen ve tek duvarlı karbon nanotüp malzemelerinin performans kıyaslanmasının yapılması amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre SWCNT'nin grafene göre sertlik açısından daha etkin olduğu belirlenmiştir. Referans astara göre her iki malzeme daha kırılgan ve sert filmlerin oluşmasına neden olmuştur. 500 saat nem sonuçlarına göre her iki malzeme ile çok iyi performans elde edilmiştir. SWCNT'nin korozyon pas oluşumu açısından grafene göre daha avantajlı olmasına karşılık grafenin korozyon sonrası çizgide gerçekleşen yapışma kaybı açısından daha iyi performans gösterdiği de belirlenmiştir.

Problem Durumu

Son yıllarda yapılan araştırmalarda, karbon yapılı nanomalzemelerin çeşitli kullanım alanlarında farklı amaçlara yönelik kullanılabileceği belirlenmiştir. Bu amaçlardan biri korozyon mekanizmasını desteklemektir ve bu kapsamda kullanılan karbon allotropları organik kaplamalarda da kullanılabilir. Örneğin, nanodolgu olarak grafen malzemesinin su bazlı epoksi sistemde korozyonu desteklediği belirlenmiştir [1]. Bunun temel nedeni grafen yapısına sahip malzemelerin yüzeyde nanobariyer duvarı oluşturması olduğu literatür incelemelerinde belirtilmiştir. Bu bariyer sayesinde H_2O, O_2 and Cl^- gibi iyonların boya filmine maruziyeti güçleşir [2]. Ayrıca grafenin tüp şekline getirilerek oluşturulmasından oluşan tek duvarlı karbon nanotüplerin (Single walled carbon nanotubes-SWCNT) çinko içerikli epoksi-poliamid formülünde katodik korozyon koruması sağladığı da belirtilmiştir [3]. Ama literatüre baktığımızda çeşitli karbon allotroplarını aynı şartlarda kıyaslayan çalışmaların yeterli sayıda olmadığı

ve kullanılan çoğu karbon yapılı nanomalzemenin henüz endüstriyelleşme aşamasında olmadığı görülmektedir.

İnsan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle kromatlı astarlar birçok boya formülünde çıkarılmaya çalışılmaktadır. Boya sektöründe kullanılan solventli ve iki bileşenli epoksi astarda da aynı talep bulunmaktadır. Bu nedenle hem antikorozif pigment kullanmadan hem de çinko pigmentlerle beraber karbon yapılı malzemelerin korozyon performansına karşı etkisinin incelenmesi kritik olacaktır. Çünkü yapılan bazı literatür çalışmalarında çinko ile beraber karbon yapılı malzemelerin korozyona dirençli organik kaplamalar elde edilebildiği belirlenmiştir [2, 3, 4]. Karbon yapılı malzemelerin bariyer etkisine ek olarak katodik korumaya destek sağlayabileceği belirlenmiştir.

Yapılacak çalışma ile epoksi astarında endüstriyelleşmiş karbon yapılı malzemeler denenerek korozyon ve mekanik test performans beklentisinin karşılanıp karşılanmayacağı incelenecektir. Böylece hem kromatsız epoksi astar tasarımının mümkün olup olmadığı incelenecek hem de karbon yapılı nanodolguların endüstriyel kullanımı olan bir astarda kullanımının mümkün olup olmadığı belirlenecektir. Ayrıca çalışmada hem grafen yapılı hem de SWCNT yapıda karbon nanodolguların performans kıyaslamalarının da gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir. Literatürde mekanik testlerle beraber korozyon test sonuçlarının incelenmesi ile ilgili yeterli çalışma olmadığı gözlemlenmiştir.

Yöntem

Son yıllarda gerçekleştirilen literatür çalışmalarının incelenmesi tamamlanmıştır. Literatürde özellikle endüstriyel alanda yapılan karbon yapılı malzemelerle ilgili çalışmaların sayıca az olduğu görülmüştür. Bunun temel nedeni büyük parti üretimler için karbon yapılı malzemelerin uygun şekilde disperse edilerek üretilmesi için çalışmaların sürmesidir [5, 6]. Bu nedenle bu çalışma için endüstriyel karbon yapılı malzemeler araştırılarak belirlenmeye devam edilmektedir. Çalışmada kullanılacak SWCNT yapılı karbon malzeme, 185-195 g/eq epoksi eşdeğer ağırlığına sahip epoksi reçinesi içerisinde hazırlanmış endüstriyel olarak üretilen bir malzemedir. Grafen yapılı malzeme ise akrilik reçine kullanılarak içerisinde disperse edilmiş bir hammaddedir. Bu numuneler iki bileşenli epoksi astarda hem antikorozif pigment kullanmadan hem de çinko pigmentlerle beraber kullanılarak boya formüllerinde ilk başta diğer toz malzemelerle beraber pasta kısmında disperse edilmiştir. Sonra elde edilen pastalar alt ilavede kullanılarak epoksi astar numuneleri elde edilmiştir. Bu boya formülleriyle elde edilecek boya kaplı DKP yüzeyler tuzlu sis korozyon, nem ve mekanik test sonuçlarına göre incelenecektir. Bahsedilen mekanik testler sırasıyla yapışma, parlaklık, konik bükme ve sertlik olacaktır. Ayrıca hazırlanan astar yaş numunelerin stabilitesi takip edilerek boyaların aglomere olup olmadığı belirlenecektir. Yapılacak bütün testlerin sonuçları standart formüle sahip endüstriyelleşmiş epoksi astar ile kıyaslanarak boya sektörünün beklentilerini karşılayıp karşılamayacağı belirlenecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Karbon yapılı nanodolguların boya filmindeki dağılımı ne kadar homojen olursa o kadar korozyona destek olabileceği birçok çalışmada vurgulanmıştır [1]. Bunun için astar alt ilavelerinin 60°C 16 saat stabilite testlerinin takibi gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemelerde ASTM D-1210 ezilme inceliği

testine göre stabilitede sorun görülmemiştir. Ardından karbon dolgulu astarların standart kromatlı referans astara göre mekanik test performans kıyaslaması gerçekleştirilmiştir. Referans formülde bulunan çinko oksit ve çinko fosfat içerikleri değiştirilmediği sürece 60 derece parlaklıkta değişme olmamaktadır. Öte yandan 85 derece parlaklıkta SWCNT ile beraber çinko fosfat ve çinko oksit az miktarda kullanılsa bile parlaklık açısından referans ile benzer değerlerin elde edilmiştir. Referans formülde bulunan çinko fosfat ve çinko oksit SWCNT ile beraber kullanıldığı zaman formülün sertliği referans seviyeye gelmektedir. Ama çinko fosfat ve oksidin bulunmadığı formüllerde sertlik değerlerinin yaklaşık olarak 10-15 birim düşük olduğu belirlenmiştir. Fakat hiçbir antikorozif malzemenin olmadığı formüle göre 100 katıda 1 gr SWCNT kullanmak sertliği arttırmaktadır ama SWCNT miktarını artırmak sertliği artırmamaktadır. Darbe sonuçlarından SWCNT kullanılan bütün formüllerde benzer seviyede kırılganlık tespit edilmiştir. Hatta SWCNT miktarını artırmanın darbe direncini düşürmeye yol açabileceği de görülmüştür. Epoksi astarın kullanım alanında önemli bir yere sahip olan konik bükme testinde ise referans ile benzer performans tespit edilmiştir. Ayrıca yapışma test sonuçlarının da sorunsuz olduğu, metal ile astar arasında yapışmada sorun olmadığı görülmüştür. SWCNT ile grafen arasında kıyaslama yapmak istediğimizde, 1 gr içerikli SWCNT'li formülün grafen içerikli formüllere yakın performans verdiği tespit edilmiştir. Diğer testlerde grafen, SWCNT ile benzer performansı göstermiştir.

ASTM D1735'e göre gerçekleştirilen 500 saat nem sonuçlarına baktığımızda grafen ve SWCNT malzemelerinin tıpkı referans astar gibi çok iyi sonuç verdiğini, herhangi yapışma kaybı veya blister oluşumuna yol açmadıkları belirlenmiştir. ASTM B-117'ye göre gerçekleştirilen 700 saat tuzlu sis sonucunda ise pas oluşumunun engellenmesi için SWCNT veya grafen malzemelerinin faydalı olabileceği tespit edilmiştir. Çünkü referans astara göre elde edilen pas oluşumları karbon dolgulu malzeme içerikli çalışmalarda daha az gözlemlenmiştir. Bununla beraber SWCNT'nin pas oluşumu performansı açısından grafenden önde olduğu görülmüştür. Öte yandan her iki nanodolgunun bant sonrası çizgide yapışma kaybına neden olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni daha önce bahsedilen darbe sonuçlarıyla ilgili olabilir. Çünkü Kumar ve arkadaşları (2021) metal yüzey üzerine kaplanmış inorganik kaplamadaki grafen yapısında oluşan çatlakların korozyona yol açabileceğini belirtmiştir [5]. Benzer şekilde SWCNT'nin ve grafenin daha kırılgan filme neden olmasının bant sonrası yapışma kaybını açıklayabileceği düşünülmüştür. Fakat grafenin çizgide yapışma kaybı açısından SWCNT'ye göre daha iyi performans gösterdiğini çalışma sonuçlarımıza göre söyleyebiliriz.

Anahtar Kelimeler: Karbon Yapılı Nanodolgu, Epoksi Organik Kaplama, Korozyon, Mekanik Kaplama Testleri

Kaynakça

1. K. Ollik, M. Lieder, Review of the Application of Graphene-Based Coatings as Anticorrosion Layers, Coatings, 10, 883, 2020.
2. N. H. Othmana, M. C. Ismail, M. Mustaphaa, N. Sallih, K. E. Keea, R. A. Jaal, Graphene-based polymer nanocomposites as barrier coatings for corrosion protection, Progress in Organic Coatings 135, 82–99, 2019.

3. Y. Cubides, H. Castaneda, Corrosion protection mechanisms of carbon nanotube and zinc-richepoxy primers on carbon steel in simulated concrete pore solutions inthe presence of chloride ions, Corrosion Science 109, 145–161, 2016.
4. J. Liu, T. Liu, Z. Guo, N. Guo, Y. Lei, X. Chang, Y. Yin, Promoting Barrier Performance and Cathodic Protection of Zinc-Rich Epoxy Primer via Single-Layer Graphene, Polymers, 10, 591, 2018.
5. S. S. A. Kumar, S. Bashir, K. Ramesh, S. Ramesh, New perspectives on Graphene/Graphene oxide based polymer nanocomposites for corrosion applications: The relevance of the Graphene/Polymer barrier coatings, Progress in Organic Coatings 154, 106215, 2021.
6. C. Verma, M.A. Quraishi, E. E. Ebenso, C. M. Hussain, Recent advancements in corrosion inhibitor systems through carbon allotropes: Past, present, and future, Nano Select, 1–20, 2021.

KARBON ELYAF TAKVİYELİ PA11/PLA KOMPOZİTLERİNİN ISIL, ELEKTRİKSEL VE ELEKTROMANYETİK DALGA KALKANLAMA PERFORMANSLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Bedriye Üçpınar Durmaz* & Ayşe Aytaç

Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi
ucpinarbedriye@gmail.com

Özet

Son yıllarda giderek büyüyen elektromanyetik kirlilik problemini çözmek için, elektromanyetik dalga kalkanlama (EMK) malzemelerin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Halihazırda kalkan olarak kullanılan metal malzemeler yerine hafif, kolay işlenebilir, ucuz polimerik kompozitlerin kullanılması umut vadetmektedir. Bu nedenle, çalışmada EMK malzemesi olarak kullanılmak üzere ticari ekstrüzyon ve enjeksiyon / basınçlı kalıplama yöntemleri kullanılarak ağırlıkça %10-20-30 karbon elyaf (KE) takviyeli biyo-bazlı poliamid 11/poli(laktik asit) (PA11/PLA) kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan PA11/PLA/KE kompozitlerinin morfolojik, ısıl, elektriksel iletkenlik, dielektrik ve Ku band bölgesinde elektromanyetik kalkanlama verimliliği (EMKV) özellikleri incelenmiştir. Matris ve KE arasındaki güçlü arayüzey yapışması taramalı elektron mikroskobu ile doğrulanmıştır. KE ilavesi, ısıl kararlılıkta gelişme sağlamış ve kalıntı miktarını artırmıştır. Lifler matriste iletken bir ağ yapısı oluşturduğundan, elektriksel yalıtkan olan matrisin doğru akım (DC) ve alternatif akım (AC) iletkenlikleri artış sergilemiştir. Geniş bant dielektrik spektroskopisi ölçümleri, kompozitlerin dielektrik geçirgenliğinde dolayısıyla enerji depolama kapasitesinde bir artış olduğunu göstermiştir. Böylece, KE ilavesi ve artan miktarı matrisin Ku banda bölgesindeki EMKV değerinde artış sağlamış ve %30 KE ilavesi ile 32 dB EMKV elde edilmiştir.

Problem Durumu

Modern çağda dijitalleşme ile günlük hayatta kullanılan televizyon, bilgisayar, cep telefonları, akıllı saatler, ev elektronikleri ve mikro dalga fırınlardan, otomobiller, tıbbi cihazlar, uydu sistemleri, askeri savunma sistemleri, radar sistemleri gibi daha ileri uygulamalara kadar pek çok elektronik cihaz çevremizi sarmış durumdadır. Tüm bu cihazlar hayatı kolaylaştırırken bir taraftan da bu sistemler aşırı elektromanyetik (EM) dalgalar üretmektedir. EM girişim (EMI) de denilen bu istenmeyen dalgalar çok bilinmese de bir tür çevresel kirliliktir. EMI çevredeki elektronik cihazların performansı, bilgi iletişim güvenliği ve insan sağlığı üzerinde bozucu etkilere neden olabilmektedir. Bu da hastane gibi binalar, tıbbi cihazlar, telekomünikasyon ve askeri uygulamalar dahil olmak üzere birçok sektörde ciddi sorunlara yol açmaktadır. Bu nedenle, EM dalgaların neden olduğu zararların azaltılması çevre ve insan sağlığı açısından son derece önemlidir (Gupta ve Tai, 2019; Kaushal ve Singh, 2020). İstenmeyen bu EM dalgaların yayılmasının engellenmesi EM kalkanlama (EMK) olarak adlandırılmakta ve verimli, hafif ve ekonomik EMK malzemelerinin geliştirilmesi son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Metaller, yüksek elektrik iletkenlikleri nedeniyle uzun süredir kalkanlama malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Ancak yüksek yoğunluk, sınırlı esneklik ve işleme zorluğu, korozyona karşı zayıf direnç gibi dezavantajları vardır. Bu bağlamda elektriksel iletken polimer kompozitler, metal bazlı kalkan malzemelerine alternatif olma potansiyeli taşımaktadır (Gupta ve Tai, 2019; Kumar vd., 2021; Xu vd., 2022). Polimer kompozitlerin EMK uygulamalarında kullanımı, hafiflik, işleme kolaylığı, kimyasal kararlılık ve uygun maliyet gibi avantajları sayesinde giderek genişlemektedir. Öte yandan, ticari olarak kullanılan polimerlerin çoğunluğu sentetiktir ve bunların atıkları çevresel kirlilik yaratmaktadır. Pek çok sektörde hızlı büyüme ve malzemelerin kısa yaşam döngüleri, hem imalat sırasında hem de kullanım ömrü sonunda büyük miktarda 'elektronik atık' (e-atık) oluşumuna yol açmaktadır (Goosey, 2008). Biyo-bazlı ve çevre dostu polimerlerin kullanımı ile bu e-atıkların önüne geçilebilir. Bu nedenle bu çalışmada biyo-bazlı ve çevre dostu polimerler kullanılarak EMK malzemeleri hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir.

Yöntem

PA11/PLA/KE kompozitlerinin harmanlanması için laboratuvar tipi çift vidalı ekstruder (DSM Xplore 15 cc Micro-compounder), elde edilen eriyiklerin kalıplanması için ise enjeksiyon kalıplama cihazı (DSM Xplore 12 cc Injection Molder) ve laboratuvar tipi hidrolik sıcak pres kullanılmıştır. Ekstrüzyon işleminden önce, malzemeler vakumlu etüvde 80 °C'de 12 saat kurutulmuştur. Ekstrüzyon işlemi azot atmosferinde 210 °C, 75 rpm karıştırma hızı ve 3 dk karıştırma süresinde gerçekleştirilmiştir. PA11 ve PLA granülleri aynı anda ekstruder kovanına beslenmiş ve 2,15 dakika önceden karıştırıldıktan sonra KE eklenmiş ve 45 saniye daha karıştırılmıştır. Matris olarak 60/40 (ağ./ağ.) PA11/PLA karışımı kullanılmış ve bu matrise ağırlıkça %10-20-30 KE eklenmiştir. Elde edilen eriyikler enjeksiyonlu kalıplama cihazında 210 °C ve 10 bar'da ISO 527-5A standardına göre kalıplanarak test numuneleri elde edilmiştir. Elektriksel özellik ve EMK verimliliği (EMKV) ölçümleri için ekstruderden elde edilen PA11/PLA/KE granülleri hidrolik preste 220 °C, 60 bar koşullarında 0,1x15x20 cm boyutlarında kalıplanmıştır.

Hazırlanan PA11/PLA/KE kompozitlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile morfolojik, termogravimetrik analiz (TGA) ile ısıl, hacimsel özdirenç ve geniş bant dielektrik spektroskopisi ölçümleri ile elektriksel özellikleri ve Ku band bölgesinde (12,4-18 GHz) EMK performansları araştırılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma kapsamında KE takviyeli PA11/PLA kompozitleri başarı ile üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir. SEM mikrografları KE'lerin dağılımının homojen olduğunu ve PA11/PLA matrisi ve KE'ler arasında güçlü arayüzey yapışmasını göstermiştir. TGA sonuçlarına göre KE, polimer matrisin ısıl kararlılığını belirgin şekilde iyileştirmiştir. Bozunma başlangıç sıcaklıkları KE ilavesi ve artan miktarı ile 10-15 °C artmıştır. KE bozunan ürünlerin difüzyonunu önleyerek ve difüzyon hızını azaltarak matrisin bozunmasını geciktirmiştir. PA11/PLA'nın 600 °C'deki kalıntı miktarı %4,3 iken artan KE miktarı ile dikkat çekici bir şekilde artmış ve 30KE kompozitinde %33,1'e ulaşmıştır. Matrisin 3.95x1011 Ω m olan hacimsel özdirenci, ağırlıkça %20-30 KE ilavesi ile sırasıyla 105 ve 104 Ω m seviyelerine düşmüştür. Ayrıca kompozitlerin AC iletkenlikleri 10-2 -107 Hz aralığında

değerlendirilmiş ve ağırlıkça %20-30 KE içeren kompozitlerde iletkenlik seviyesinin 0,095 S/m ve 0,68 S/m'ye ulaştığı görülmüştür. Buradan hareketle matriste iletken bir ağ yapısının oluştuğu sonucuna varılmıştır. Kompozitlerin dielektrik geçirgenliğinin gerçek (Ɛr') ve hayali kısımları (Ɛr"), KE ilavesi ile yükselmiştir. Ɛr"'nin Ɛr'den daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Daha yüksek Ɛr", elektriksel iletkenlikten kaynaklanan iletkenlik kayıplarının bir sonucudur (Kim vd., 2019). İletken ağ yapısı ve yüksek dielektrik özellikler sayesinde kompozitler, Ku band bölgesinde kabul edilebilir seviyelerde EMKV sergilemişlerdir. Matris EM dalgalara şeffaf iken, ağırlıkça %10-20-30 KE içeren kompozitlerin EMKV değerleri 16 GHz'de sırasıyla 16, 27 ve 32 dB olarak ölçülmüştür. Elde edilen EMKV değerlerinin literatürde bulunan polimer/KE kompozitlerle karşılaştırılabilir seviyede hatta daha kalın kompozit numunelerden bile yüksek olduğu belirlenmiştir. Kalkanlama mekanizmasının daha ayrıntılı değerlendirilmesi için yansıma ve absorpsiyon mekanizmalarının toplam kalkanlama verimliliğine katkıları değerlendirilmiştir. Yansıma (R), absorbsiyon (A) ve geçiş (T) katsayıları hesaplanmıştır. KE miktarı arttıkça R ve A artarken T düşmüştür. Ayrıca R'nin A'ya göre daha yüksek olduğu dolayısıyla yansımanın baskın kalkanlama mekanizması olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak pratik uygulamalar için gerekli olan 20 dB EMKV değerine ulaşılmış ve metallere alternatif bir kalkanlama malzemesi sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Polimer kompozit, Karbon elyaf, Elektriksel iletkenlik, Elektromanyetik kalkanlama

Kaynakça

Goosey, M. 2008. "*Electronic Waste Management*". (R. E. Hester & R. M. Harrison, Ed.), *Electronic waste management* (1. baskı). Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Gupta, S., Tai, N.-H. 2019. "Carbon materials and their composites for electromagnetic interference shielding effectiveness in X-band". Carbon, *152*, 159–187.

Kaushal, A., Singh, V. 2020. "Development of lightweight polypropylene/carbon fiber composites for its application in shielding of electromagnetic interference in X-band". Journal of Materials Science: Materials in Electronics, *31*(17), 14088–14100.

Kim, I. C., Kwon, K. H., Kim, W. N. 2019. "Effects of hybrid fillers on the electrical conductivity, EMI shielding effectiveness, and flame retardancy of PBT and PolyASA composites with carbon fiber and MWCNT". Journal of Applied Polymer Science, *136*(44), 48162.

Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., Singh, R. K., Tan, W. K., Kar, K. K., Matsuda, A. 2021. "Recent progress on carbon-based composite materials for microwave electromagnetic interference shielding". Carbon, *177*, 304–331.

Xu, X., Yao, F., Ali, O. A. A., Xie, W., Mahmoud, S. F., Xie, P., … Gu, H. 2022. "Adjustable core-sheath architecture of polyaniline-decorated hollow carbon nanofiber nanocomposites with negative

permittivity for superb electromagnetic interference shielding". Advanced Composites and Hybrid Materials, *5*(3), 2002–2011.

ZnO NANOPARTİKÜLLERİNİN YEŞİL SENTEZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ, METİLEN MAVİSİ VE KLORAZOL SARISI BOYALARININ FOTOKATALİTİK GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Aleyna Akıllı*, Bircan Haspulat Taymaz, Zuhal Aydoğan & Handan Kamış

Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
aakilli@ktun.edu.tr

Özet

Tekstil endüstrilerindeki atık sulardan organik boyaların giderilmesi, su kirliliğini azaltmak konusunda oldukça büyük bir zorluktur. Metal oksitler yarı iletkenler ve kompozitleri, üstün kimyasal, fiziksel, optik, manyetik ve elektrokimyasal özellikleri sayesinde oldukça ilgi görmektedir. Bu çalışmada, yeşil sentez yöntemi ile sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin üretilmesi ve bunların hem UV hem de görünür ışık altında metilen mavisi (MB) ve klorazol sarısının (CY) bozunması için bir fotokatalizör olarak uygulanmasını amaçlanmıştır. ZnO nanopartikülleri, Thymus Vulgaris ekstraktı kullanılarak sentezlenmiştir. 50 mg L^{-1} MB ve 50 mg L^{-1} CY boyaları, 1.0 mg/mL ZnO nanopartikülleri varlığında sırasıyla 20 ve 45 dakika sonra UV ışığı altında tamamen bozunmuştur. Görünür ışıkta ise bozunma verimliliği sırasıyla 60 ve 90 dakikada sırasıyla %91 ve %55'e ulaşmıştır. Bu yüksek hızlı fotokataliz, ZnO nanopartiküllerinin bant aralığının daralmasına, yüksek kristalliğe ve ortalama 20-30 nm boyutunda neredeyse altıgen morfolojiye bağlanabilir. Mevcut sonuçlar, ZnO nanopartiküllerinin hem UV hem de görünür ışık altında organik boyaların yüksek verimli bozunması için fotokatalizör olarak kullanımının oldukça uygun olduğunu göstermektedir.

Problem Durumu

Metal oksitler yarı iletkenler ve kompozitleri, üstün kimyasal, fiziksel, optik, manyetik ve elektrokimyasal özellikleri sayesinde oldukça ilgi görmektedir. Son zamanlarda, endüstriyel organik boyaların neden olduğu su kirliliği, tüm dünyada en büyük sorunlardan biri haline gelmektedir. Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan MB, yalnızca toksik olmakla kalmayıp, aynı zamanda deniz yaşamına da zarar vermekte ve ciddi ekolojik sorunlara yol açtmaktadır (Ghouri vd., 2018). Klorazol sarısı (CY), çevre, besin zinciri ve insan sağlığı için de tehdit oluşturan, yaygın olarak kullanılan anyonik, toksik, mutajenik ve potansiyel olarak kanserojen bir azo boyadır. Organik boya kirliliğini zehirsiz maddelere bozundurmak için güneş enerjisinden yararlanan fotokatalitik bozunma, su arıtma için verimli ve ekonomik bir tekniktir (Velempini vd., 2021). Yarı iletken metal oksitler arasında, ZnO nanopartikülleri, 3.4 eV'lik geniş bir bant aralığı, yüksek kimyasal kararlılık, geniş yüzey alanı ve geniş bant aralığı gibi çok sayıda arzu edilen özelliğinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Son zamanlarda, metal ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentez yöntemi ile hazırlanması, daha yüksek film oluşturma kapasitesi ve düşük sitotoksisitenin yanı sıra nihai operasyonel arıtmanın olmaması nedeniyle rutin kimyasal ve fiziksel yöntemlere göre uygun bir alternatif olarak kabul edilmektedir (Kamath vd., 2020). Metal nanopartiküllerinin oluşturulması için bitkilerin kullanılması oldukça yararlıdır çünkü yeşil sentez

uygun maliyetlidir ve eko-uyumludur, hücre kültürlerinin sonradan işlenmesini ortadan kaldırır ve büyük ölçekli üretim için kolayca ölçeklendirilebilir (Din vd., 2020). ZnO nanopartiküllerinin *Thymus Vulgaris* ekstraktı ile sentezinde, fenolik monoterpenler, flavonoidler ve fenol bileşenleri çoğunlukla çinko iyonlarının indirgenmesine ve nanopartiküllerin stabilizasyonuna katkıda bulunur (Sana vd., 2021). Bu çalışmada, ZnO nanopartikülleri *Thymus Vulgaris* ekstraktı kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Thymus vulgaris yaprak ekstraktının ZnO NP'lerin oluşumu üzerindeki etkileri, yapısal, optik ve fotokatalitik aktiviteleri dikkate alınarak ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Yöntem

ZnO nanopartikülleri *Thymus Vulgaris* ekstraktını indirgeyici ajan olarak kullanarak sentezi için manyetik karıştırma altında 10 mL Thymus vulgaris ekstraktına (%25, 50 ve 100) 1 g Zn(NO3)2.6H2O eklenerek tamamen kuruyana kadar ısıtılmıştır. Bu numune ZnO-B olarak sembolize edilmiştir. Daha sonra 400 °C de 30 dk kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Thymus vulgaris yaprak ekstraktından farklı oranlarda (%25, %50 ve %100) elde edilen maddeler ZnO-25, ZnO-50 ve ZnO-100 olarak isimlendirilmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin yapısal karakterizasyonu için XRD, XPS ve FTIR analizleri ve morfolojik karakterizasyonu için SEM ve TEM analizleri yapılmıştır. Fotokatalitik aktivitenin belirlenmesi için UV–Vis. Spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Fotokatalitik aktivite deneyleri için 10 mg fotokatalizör 10'ar mL (50 mg L^{-1}) MB ve CY boyalarına eklenmiştir. Daha sonra süspansiyon UV ve halojen lambalarla belirli bir süre ışınlanmıştır. Sentezlenen numunelerin aktivitesi, aydınlatmalı/karanlık altında fotokatalizörün varlığında/yokluğunda değerlendirilmiştir. ZnO nanopartiküllerinin kararlılık özelliklerini belirlemek için beş kez fotokatalitik döngü için kullanılmıştır. Birinci fotokatalitik deneyden sonra, katalizör süspansiyon santrifüjleme ve dekantasyondan ayrılmış ve oda sıcaklığında 18 h kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra fotokatalizör, test prosedürüne göre yeni bir boya çözeltisine ilave edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Hem UV hem de görünür ışık altında ZnO-25, ZnO-50 ve ZnO-100'ün fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi için deneyler, 50 mg L-1 MB ve 0.60 mg ml-1'lık bir katalizör konsantrasyonu ile gerçekleştirilmiştir. ZnO-25'in %95,83 oranı ile MB boyasında en yüksek fotokatalitik bozunma gösterdiği, ZnO-50 ve ZnO-100'ün ise sırasıyla %77,74 ve %74,20 oranlarında MB boyasında bozunduğu tespit edilmiştir. *Thymus Vulgaris* yaprağının ZnO'ya oranı arttığında MB'nin fotokatalitik bozulmasının azaldığı sonucuna varılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının etkisi araştırıldığında, özellikle görünür ışık altında MB'nin fotokatalitik bozunmasını oldukça az miktarda etkilediği ve 400◦C sıcaklığının ZnO katalizörü hazırlamak için optimum kalsinasyon sıcaklığı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca maksimum fotokatalitik performansa ulaşmak için ideal kalsinasyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca katalizör miktarının fotokatalitik aktiviteye etkisinin araştırılması için 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 ve 1.2 mg/ml oranlarında hazırlanan fotokatalizörler, UV ve görünür ışık altında 50 mg L^{-1}'lik bir başlangıç konsantrasyonunda MB boyasının fotokatalitik bozunması için kullanılmıştır. Katalizör miktarının 1 mg/ml'ye çıkarılmasıyla bu oran %98,2 olarak elde edilirken, katalizör oranı daha da artırılarak 1,2 mg/mL'ye çıkarılmış ve UV ışık altında bozunma oranın %99,4 olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde, görünür ışık altında, fotokatalizör miktarı arttıkça fotokatalitik bozunma etkinliğinin de

arttığı sonucuna varılmıştır. Ek olarak, MB boyasının fotokatalitik bozunma verimliliği, UV ışığı altında yalnızca 5 dk sonunda yaklaşık %69'dur. Ayrıca, CY boyasının fotokatalitik bozunması, ZnO nanaopartikülleri varlığında UV ve görünür ışık altında incelenmiştir. CY boyası görünür ışıkta fotokatalitik bozunma oranı 90 dk da %55'tir. Çalışmada ayrıca ZnO-25 katalizörünün dayanıklılığını ve stabilitesini araştırmak için MB boyasında fotokatalitik bozunmasında geri dönüşüm deneyleri yapılmıştır. Her döngünün tamamlanmasından sonra ZnO-25 fotokatalizörü geri kazanılmış, kurutulmuş ve yeniden kullanılmıştır. Sonuçta, ZnO-25, birbirini takip eden beş döngüden sonra %98.24 fotokatalitik aktivite sergilemiştir. Bu çalışmada hazırlanan ZnO nanopartiküllerinin, MB boyası için hem UV hem de görünür ışık altında oldukça iyi fotokatalitik performansa sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Mevcut sonuçlar, hazırlanan ZnO'nun hem UV hem de görünür ışık altında organik boyaların fotokatalitik bozunması için umut verici bir katalizör olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Yeşil sentez, organik boyalar, fotokataliz, tekstil atık suları, ZnO nanopartikülleri

Kaynakça

1. Din MI, Jabbar S, Najeeb J, Khalid R, Ghaffar T, Arshad M, Khan SA, Ali S. 2020. Green synthesis of zinc ferrite nanoparticles for photocatalysis of methylene blue. Int J Phytoremediation. 22(13): 1440–1447.
2. Ghouri ZK, Elsaid K, Abdala A, Al-Meer S, Barakat NAM. 2018. Surfactant/organic solvent free single-step engineering of hybrid graphene-Pt/TiO2 nanostructure: efficient photocatalytic system for the treatment of wastewater coming from textile industries. Sci Rep. 8(1):8.
3. Kamath V, Chandra P, Jeppu GP. 2020. Comparative study of using five different leaf extracts in the green synthesis of iron oxide nanoparticles for removal of arsenic from water. Int J Phytoremediation. 22(12):1278–1294.
4. Sana SS, Li H, Zhang Z, Sharma M, Usmani Z, Hou T, Netala VR, Wang X, Gupta VK. 2021. Recent advances in essential oils-based metal nanoparticles: a review on recent developments and biopharmaceutical applications. J Molecul Liq. 333:115951.
5. Velempini T, Prabakaran E, Pillay K. 2021. Recent developments in the use of metal oxides for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in water a review. Mat Today Chem. 19:100380.

SODYUM SİLİKATTAN REÇİNE İLE KOLLOİDAL SİLİKA ÜRETİMİ VE PROSES ŞARTLARININ OPTİMİZASYONU

Buse Akkaya [1,*], Jiyan Aslan [1], Rukiye Taşdemir [1], Ilker Erdem [2] & Mehmet Gönen [1]

[1] Kimya Mühendisliği Süleyman Demirel Üniversitesi
[2] Nanobilim ve Nanoteknoloji Abdullah Gül Üniversitesi
buseakkayaa0@gmail.com

Özet

Kolloidal silika amorf silisyum dioksit (SiO2) nanopartiküllerinin su içerisinde kararlı ve homojen bir şekilde dağılmış halidir. Kolloidal silika geniş yüzey alanı, düşük toksisite, görünür biyouyumluluk, optik şeffaflık, kimyasal ve termal kararlılığı nedeniyle çalışmaların ilgi odağı olmuştur. Kolloidal silika, seramik ve cam endüstrisinin yanı sıra kromatografi, optik, sağlık, kâğıt hamuru ve kâğıt, elektronik, gıdalar, jeller ve kolloidler gibi çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda uzun yıllardır kullanılmaktadır. Kolloidal silika yöntem olarak başlıca sol-jel yöntemi, hidrotermal reaksiyon ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenmiştir. İyon değiştirme yöntemi en sık kullanılan proses olması ve parçacık boyutu ve dağılımının kontrol edilebilmesi açısından avantajlıdır. Bu çalışmada yöntem olarak soydum silikattan katyonik reçine kullanarak kolloidal silika üretimi ve proses şartlarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Proses boyunca kolloidal silikanın parçacık boyutunu en çok etkileyen sıcaklık (50-80 °C), karıştırma hızı (200-500 devir/dk.) ve süre (20-120 dk.) parametre olarak seçilerek parçacık boyutuna etkileri incelenmiştir. Parametrelerin uygun seviyelerini belirlemek için kolloidal silika partiküllerinin parçacık boyutu dağılımı (PSD) analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu en uygun proses şartlarının 50°C, 40 dk. süre ve 300 devir/dk. karıştırma hızı olduğu belirlenmiştir. 50°C, 40 dk. sürede ve 300 devir/dk. karıştırma hızı ile üretilen kolloidal silikanın ortalama parçacık boyutu 80 nm olarak bulunmuştur.

Problem Durumu

Bir dağılma ortamında çözünmeyen maddenin, gerçek çözeltiye göre daha büyük tanecikler (1-100 nm) halinde dağılmasıyla meydana gelen karışımlara kolloidal sistemler denir. Kolloidal silika; döküm endüstrisinde dökümün gerçekleştirildiği seramik kalıbın yapımında, yapı sektöründe beton üretiminde, ısıl izolasyonda, kâğıt endüstrisinde kâğıdın kaymazlığını sağlamada, boya endüstrisinde yüzeye uygulanan boyanın çizilme dayanımını arttırmada ve içecek endüstrisinde berraklığın sağlanması için durultma ajanı olarak yaygınca kullanılan bir üründür [1]. Kullanım alanlarına bakıldığında silikaya yönelik küresel talep artmaktadır.

Dünya pazarında kolloidal silika üretimini gerçekleştiren başlıca ülkeler; ABD, Almanya, Japonya ve Çin olmak üzere 22 ülkeden oluşmaktadır. 2012 yılı üretim verilerine bakıldığında ticari silika üretimi 2,4 milyon ton üretimle 3,6 milyar ABD doları piyasa değerine sahiptir [2].

Türkiye'de kolloidal silikanın üretimini gerçekleştiren sadece bir firma mevcuttur ve bu firma dünyadaki 28 üreticiden biridir. Ülkemizde üretimi sadece bir firma tarafından gerçekleştirilen kolloidal silikayı ithal eden ve iç piyasaya süren birçok firma mevcuttur. Bundan dolayı her geçen gün endüstriyel alanda kolloidal silika ihtiyacı artmaktadır. Yapılan literatür taraması sonucu sodyum silikattan katyonik reçine kullanılarak üretilen kolloidal silikanın diğer üretim yöntemlerine göre maliyetinin düşük olduğu tespit edilmiştir [3,4,5,6]. Kolloidal silika üretimine yönelik kapsamlı araştırmalar yapılmasına rağmen hala üretilen silikanın kararlılığı için çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada, kesikli sistemde katyonik iyon değiştirici reçine ile sodyum silikattan kolloidal silika üretilmiş; parçacık boyutu üzerine sıcaklık, karıştırma hızı ve süre parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Üretilen kolloidal silikanın parçacık boyutu dağılım analizleri belirlenmiştir.

Yöntem

Sodyum silikat çözeltisi %3 SiO_2 içerecek şekilde deiyonize su ile seyreltilmiştir. Hazırlanan seyreltik sodyum silikat çözeltisi 1:7 oranında hacimce iki kısma ayrılmıştır. Hacimce fazla olan kısım iyon değiştirici reçine ile muamele edilerek aktif silisik asit elde edilmiştir. İyon değişim prosesi sırasında belirli periyotlarla pH ölçümü yapılmıştır. pH'ı 2-3 aralığına düşüren minimum reçine miktarı belirlenerek bütün deneylerde aynı miktarda reçine (40 g) kullanılmıştır. Reçineyi çözeltiden ayırmak için karışım vakum altında filtre edilmiştir. Başlangıçta ayrılan hacimce az seyreltik sodyum silikat çözeltisine aktif silisik asit çözeltisi eklenerek belirli aralıklarla pH ölçülmüştür. Böylece silika taneciklerinin çekirdeklenme ve büyümesi sonucu kararlı pH aralığında (pH=10-11) kolloidal silika oluşumu sağlanmıştır. Kolloidal silikanın konsantre edilmesi için farklı sıcaklıklarda (50-80 °C), farklı sürelerde karıştırarak (200-500 devir/dk.) belli bir süre (20-120 dk.) ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Belirlenen karıştırma hızı, süre ve sıcaklık parametreleri ile 4 farklı seviyede çalışılarak hazırlanan kolloidal silika numunelerinin parçacık boyutu analizleri yapılmıştır. Kolloidal silika nanopartiküllerinin en uygun üretim şartları belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Kolloidal silika endüstriyel olarak sodyum silikat çözeltisinden üretilmektedir [6]. Seyreltilmiş sodyum silikattan sodyum iyonu, iyon değiştirici katyonik reçineden geçirilerek uzaklaştırılır ve aktif silisik asit üretilir (8). Sodyum iyonları ile katyon değiştirici reçinenin hidrojen iyonları arasındaki iyon değiştirme reaksiyonu Eşitlik 1'de gösterildiği gibi gerçekleşmektedir [7].

$$Na^+ + RzSO_3^-H^+ \rightarrow H^+ + (RzSO_3)Na \qquad \textbf{(Eşitlik 1)}$$

Kolloidal silika 4-100 nm parçacık boyutu aralığında katı silika parçacıklarının su içinde kararlı şekilde dağılması ile elde edilmektedir [6]. Genellikle kolloidal silika pH 10-11 aralığında kararlı olarak bulunmaktadır. pH 3-8 aralığında kararsız yapıda olan kolloidal silikanın jelleşme süresi kısadır [8]. Üretim parametrelerinin seviye aralıkları literatürdeki çalışmalar ışığında belirlenmiştir. Kolloidal silika üretimi için çalışılması gereken sıcaklık aralığı 50-80 °C olarak seçilmiştir. 80 °C'nin üzerine

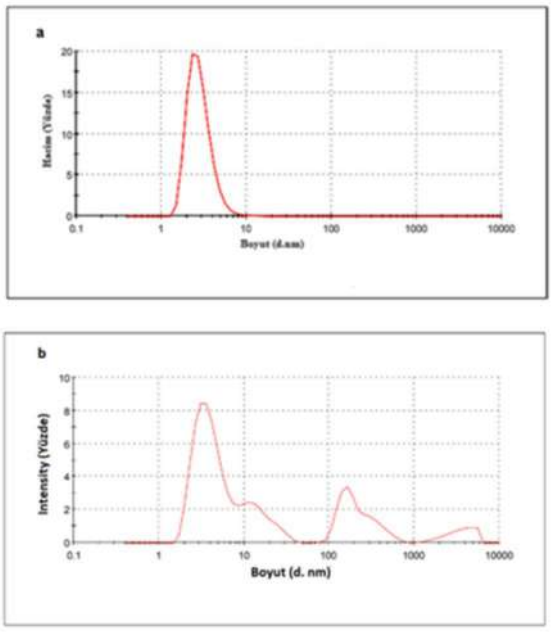
çıkıldığında kolloidal silika içerisindeki SiOH'ların amorf yapısında bozulmalar meydana geldiği belirtilmiştir. 50 °C'nin altında üretilen kolloidal silikanın kararlı bir yapıda olmadığı görülmüştür.

Sodyum silikattan katyonik reçine kullanılarak süre, karıştırma hızı ve sıcaklık parametreleri ile 4 farklı seviyede 12 adet deney gerçekleştirilmiştir. Üretimi yapılan kolloidal silika numunelerinin ortalama parçacık boyutu dağılımı analizleri gerçekleştirilmiş ve Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kolloidal silika proses şartlarının optimizasyonu için deneysel veriler

Deney No	Konsantrasyon	Sıcaklık (°C)	Isıtma Süresi (dk.)	Karıştırma Hızı (devir/dk.)	Ortalama Parçacık Boyutu (d.nm)	pH
1	3%	50	50	200	242	10,5
2	3%	50	120	200	357	10,6
3	3%	50	20	200	1935	10,6
4	3%	50	40	500	1081	10,4
5	3%	50	20	400	460	9,8
6	3%	50	20	300	205	9,9
7	3%	50	40	200	184	10,4
8	3%	50	40	300	80	10,4
9	3%	50	40	400	7027	10,7
10	3%	80	40	200	642	9,7
11	3%	70	40	200	981	9,5
12	3%	60	40	200	2735	10,3

Tablo 1'de kolloidal silika numunelerinin ortalama parçacık boyutları karşılaştırıldığında en düşük parçacık boyutu elde edilen numune için en uygun proses şartlarının 50°C sıcaklık, 40 dk. ısıtma süresi ve 300 devir/dk. karıştırma hızı olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda üretilen kolloidal silikanın parçacık boyutu analizi hacim ve intensity bazında sırasıyla Şekil 1-a ve Şekil 1-b'de verilmiştir.



Şekil 1. En uygun şartlarda üretilen kolloidal silikanın parçacık boyutu analizi

Hacimsel dağılım parçacık çapıyla (D^3) orantılı sonuç verirken intensity temelinde görüntülenen boyut dağılımı ise çapın 6. kuvveti ile (D^6) orantılı olduğu için süspansiyondaki görece iri parçacıklar bu analiz sonucunda daha belirgin olarak görülebilmektedir. Şekil 1a'da verilen hacimce boyut dağılımı incelendiğinde en uygun proses şartlarında üretilen kolloidal silikanın ortalama parçacık boyutu 80 nm olarak belirlenmiştir ve endüstriyel alanda kullanılan parçacık boyutu aralığında (4-100 nm) [6] yer almaktadır. Kolloidal silika numunesinin içinde üç farklı parçacık boyutu dağılımı olduğu Şekil 1b'deki Intensity temelinde yapılan analizden anlaşılmaktadır. Oluşan silika parçacıklarının topaklanarak ortalama parçacık boyutunun arttığı değerlendirilmiştir.

TEŞEKKÜR

Tübitak 2209/A kategorisinde 1919B012107996 Nolu Projeye destek veren TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

Anahtar Kelimeler: Katyonik Reçine, Kolloidal Silika, Optimizasyon, Sodyum Silikat

Kaynakça

[1] Kong, H., Huo, J., Liang, C., Li, S., Liu, W., & Song, Z., Polydisperse spherical colloidal silica particles: Preparation and application. Chinese Physics B, (2016). https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/11/118202

[2] Emily D. E. R. Hyde, Ahmad Seyfaee, Frances Neville and Roberto Moreno-Atanasio .Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review School of Environmental and Life Sciences, The University of Newcastle, Callaghan, (2016). https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01839

[3] Tsai M.S., The Study of Formation Colloidal Silica via Sodium Silicate, The Department of Chemical Engineering, Southern Taiwan University of Technology, (2003). https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.08.052

[4] Tsai M.S.- Huang P. Y.- Yang C. H. Formation Mechanisms of Colloidal Silica via Sodium Silicate, Department of Chemical and Material Engineering, University of Technology, (2005). https://doi.org/10.1007/s11051-005-9047-4

[5] Asghar K., Preparation and Characterization of Colloidal Silica in Alkaline and Constant Range of pH.Inorganic Chemistry Research Group, Sharif Institute of Technology, (2008). https://doi.org/10.30492/IJCCE.2008.6948

[6] Othmer K.,Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-Interscience, (2007), pp. 482-489.

[7] Kim, T., Hwang, S., & Hyun, S., Development of a Continuous Manufacturing Process for Silica Sols via the Ion-exchange of a Waterglass. Industrial & engineering chemistry research, (2008). https://doi.org/10.1021/ie071009d

[8] Tsai, M. S., & Wu, W. C. Aluminum modified colloidal silica via sodium silicate. Materials Letters, (2004). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.12.006

NANOPARTİKÜL KATKILI ÖZEL TASARIM YARA ÖRTÜSÜ: GRAFEN OKSİT VE MODİFİYE GRAFEN OKSİT KATKILI DOĞAL HİDROJELLERİN POTANSİYEL KULLANIMI

Ö. Zeynep Güner-Yılmaz [1,*], Anıl Yılmaz [1], Karya Akbıyıkoğulları [1], Banu Kocaağa [1], Sara Hooshmand [2], Mohammed Ahmed Zabara [3], Alp Yürüm [3], Mustafa Kemal Bayazıt [2], Saime Batırel [4], Reha Yavuz [1], Nilgün Karatepe [5] & F. Seniha Güner [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
[2] Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (Sunum) Sabancı Üniversitesi
[3] Malzeme Bilimi ve Nano Mühendislik Sabancı Üniversitesi
[4] Biyokimya Marmara Üniversitesi
[5] Enerji Enstitüsü, Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı Istanbul Teknik Üniversitesi
yilmaz.zeynep@itu.edu.tr

Özet

Çalışmada, yara tedavisinde kullanılmak üzere yara örtüsü tasarımı gerçekleştirilmiştir. Aktif molekül taşıyıcı sistemi olarak doğal bir polimer matris seçilmiş olup, yara iyileşmesini desteklemek amacıyla aday aktif molekül olarak allantoin (ALL) kullanılmıştır. Grafen ve grafen türevleri, biyomedikal uygulamalarda ilgi çekici potansiyele sahip nanomalzemelerdir. Çalışma kapsamında, grafen oksit (GO) ve poligliserol ile modifiye edilmiş grafen oksit (PG-GO) nanopartiküllerinin ilaç taşıyıcı yara örtüsü tasarımındaki potansiyeli incelenmiştir. GO ve PG-GO partiküllerine aktif molekül olarak ALL yüklenerek, ilaç yükleme ve salım davranışları belirlenmiştir. Uygun ilaç kapasitesine sahip olan nanopartiküller, pektin temelli hidrojel matrislere eklenmiştir. Oluşturulan filmler, Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopu (SEM), termal gravimetrik analiz (TGA) ve su ile temas açısı analizleri ile karakterize edilmiş ve reolojik analizlerle yapı-fonksiyon ilişkisi değerlendirilmiştir. Ayrıca, hidrojellerin *in-vitro* yara örtüsü karakterizasyonları yapılmıştır. Sonuç olarak, ortalama 0,1 mm kalınlığındaki homojen ve pürüzsüz yara örtüleri sentezlenmiştir. İlaç salım değerleri karşılaştırılarak, hastanın ihtiyaçlarına uygun salım hızına sahip özelleştirilebilir nitelikteki hidrojellerin üretilebileceği sonucuna varılmıştır. Aday yara örtülerinin *in-vitro* hücre canlılığı ve yara iyileşmesi üzerindeki olumlu etkileri değerlendirilmiştir. Sonuçlar, grafen ve grafen türevlerinin, ilaç taşıyıcı yara örtüsü tasarımında umut vadeden bir potansiyele sahip olduğunu vurgulamaktadır.

Problem Durumu

Kronik yara tedavisine yönelik kullanılan yara örtülerinin bazı zorluklara yol açabildiği bilinmektedir. Uzun süreli kullanımlarda yara örtülerinin yeterli ilaç salımı sağlamaması, cilt tahrişine yol açabilir ve hastaların iyileşme sürecini olumsuz yönde etkileyebilir. Bu zorlukların üstesinden gelmek için farklı yaklaşımlar araştırılmaktadır.

Bu bağlamda, grafen ve grafen türevleri, biyomedikal uygulamalarda ilgi çekici potansiyele sahip nanomalzemeler olarak dikkat çekmektedir. Grafen, ince ve esnek yapısı, yüksek yüzey alanı ve üstün mekanik, elektriksel ve termal özellikleri nedeniyle, yara örtüleri gibi tıbbi uygulamalarda kullanım potansiyeline sahiptir. [1-3] Grafen oksit (GO) ve poligliserol ile modifiye edilmiş grafen oksit (PG-GO) nanopartiküller, ilaç taşıyıcı yara örtüsü tasarımında potansiyel olarak kullanılabilir. Bu nanopartiküller, aktif molekül olarak ALL gibi yara iyileşmesini destekleyici ajanları taşıyabilir ve ilaç salınım hızı ayarlanabilir.

Ayrıca, doğal polisakkarit temelli hidrojel matrisler, kronik yara tedavisinde yara örtüsü olarak kullanılmak üzere uygun bir seçenek olarak gösterilebilir. [4] Ancak, mevcut doğal polisakkarit temelli hidrojel matrislerin yapısı, fonksiyonları ve ilaç salınım hızı konusunda daha fazla iyileştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, grafen ve grafen türevlerinin doğal polisakkarit temelli hidrojel matrisler ile kullanılması, daha etkili ve özelleştirilebilir yara örtüleri tasarlamak için potansiyel bir yaklaşım olabilir.

Bu çalışmada, kronik yara tedavisinde kullanılmak üzere grafen ve grafen türevleri kullanılarak doğal polisakkarit temelli hidrojel matrislerin tasarımındaki potansiyel incelenmiştir. Grafen oksit ve poligliserol ile modifiye edilmiş grafen oksit nanopartiküllerin, yara örtülerine ALL gibi aktif moleküllerin yüklenmesi ve ilaç salınım hızının ayarlanması konusunda potansiyeli bulunmaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, GO ve PG-GO nanopartiküllerine ilaç yüklemesi ve nanopartikül katkılı doğal polisakkarit hidrojellerden ilaç salımı gerçekleştirilmiştir.Elde edilen numunelerin çeşitli yöntemler ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Nanopartiküllere ALL yüklemesi; pH 4,6 Tris tampon çözelti ortamında,25±1 °C sıcaklıkta, nanopartikül:ALL oranı ağırlıkça 1:1 ve 1:3 olacak şekilde yürütülmüştür. İlaç yüklü GO veya PG-GO karıştırma yöntemi ile pektin matrise eklenmiştir.[5]ALL yüklü nanopartikül içeren hidrojel filmlerinin *in-vitro* salım deneyleri,1.2 cm çapında kesilmiş filmlerin pH 6.4 TRIS tampon çözeltisi içinde 25±1°C'de karıştırılan örneklerinin Perkin Elmer Lambda 35 UV-Spektrofotometre ile absorbansının ölçülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Şişme oranı ise kuru tartımı yapılmış hidrojellerin,tampon çözeltide bekletilmesi ve belirli zaman aralıklarında ağırlık ölçümlerinin yapılması ile elde edilmiştir.

Örneklerin TGA termogramları,Perkin Elmer Diamond TG/DTA termogravimetrik analiz cihazında 100mL/dk azot gazı altında 10°C/dk ısıtma hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

FT-IR spektrum analizleri,Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spektrometre kullanılarak uygulanmıştır. Morfolojik analiz için hidrojel örneklerinin ara kesit görüntüleri Jeol(JSM-6390) marka SEM kullanılarak elde edilmiştir.Nanopartikül katkılı filmlerin yüzeylerinin suya olan ilgisi,Biolin Scientific Theta Lite marka temas açısı cihazında durgun damla görüntü analizi metodu ile belirlenmiştir. Hidrojellerin reolojik davranışları, Anton Paar Physica MCR301 reometre kullanılarak analiz edilmiştir. Ek olarak hidrojellerin *in-vitro* yara örtüsü özellikleri ticari bir marka olan Kaltostat® ile

karşılaştırılmıştır. Elde edilen verilere gör ortaya çıkan aday yara örtüleri için WST-1 yöntemi hücre canlılığı deneyi gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmada kronik yaraların tedavisi için yeni bir yara örtüsü geliştirilmiştir. Bu çalışmada, GO ve PG-GO nanopartiküllerinin ilaç taşıyıcı yara örtüsü tasarımındaki potansiyeli incelenmiştir. ALL yara iyileşmesini destekleyici ajan olarak, GO ve PG-GO partiküllerine yüklenerek kullanılmıştır. Bu nanopartiküller, doğal polisakkarit temelli hidrojel matrislere eklenerek yara örtüsü filmleri oluşturulmuştur. Elde edilen filmler, FTIR, SEM, TGA ve su ile temas açısı analizleri ile karakterize edilmiş ve yapı-fonksiyon ilişkisi reolojik analizlerle değerlendirilmiştir.

Nanopartiküle ilaç yükleme sonuçları değerlendirildiğinde GO partiküllerinin ilaç tutma kapasitesinin PG-GO'ya göre ortalama 1,2 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Nanopartikülden ilaç salımı incelendiğine ise, 1:1 ve 1:3 oranındaki yüklemeler için PG-GO nanopartikülünün salım verimliliğinin GO'ya göre sırasıyla 0,9 ve 0,8 kat daha düşük olduğu görülmüştür.

TGA analizine göre, ALL varlığı doğal polisakkarit temelli hidrojel yapıyı daha stabil hale getirmiştir. SEM görüntüleri, hidrojel numunelerinin gözenekli yapısını, PG-GO nanopartiküllerinin karakteristik yapılarını ve hidrojel gözeneklerinin ALL moleküllerinin eklenmesiyle büyüyüp yer yer çatlaklar oluşturduğunu göstermektedir. Bu çatlakların, ALL moleküllerinin hidrojel kanallarına doğru difüze olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, SEM görüntüleri, hidrojel numunelerinin morfolojisini, polisakkarit, GO ve ALL bileşenlerinin bir kompleks oluşturarak matriste kuvvetli hidrojen bağlarına neden olduğunu ve aktif molekül eklenmesinin hidrojel gözeneklerini etkilediğini göstermektedir.

Ek olarak, *in-vitro* yara örtüsü özellikleri kapsamında GO katkılı hidrojel filmlerin esnekliği, birim alanda ortalama kütle ve kalınlık, su tutma kapasitesi gibi özelliklerini incelenmiştir. Hidrojeller, 2-32 mm çaplardaki metal silindirler kullanılarak gerçekleştirilen esneklik testinde çatlak veya kırık oluşturmadan kıvrılabilmişlerdir; bu nedenle, yara örtüsü olarak konforlu bir şekilde kullanılabilecek kadar esnek olduğu belirlenmiştir. Birim alanda ortalama kütleleri ve kalınlıkları incelenen hidrojel filmler, ince ve hasta için konforlu olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen yara örtüsü, ticari bir ürün olan Kaltostat®'tan 20 kat daha ince ve1:3 oranında ilaç yüklü olan filmler için birim alandaki kütlesi ile yaklaşık eşittir. Su tutma kapasiteleri ise katkısız filmlere göre nanomalzemelerin katkısıyla artmıştır. Bu özellikler, hidrojel filmlerin yara tedavisi için uygun bir seçenek olduğunu göstermektedir.

Aday yara örtüleri, *in-vitro* yara örtüsü karakterizasyonu ve ilaç yükleme-salım deneyleri sonuçlarına göre belirlenmiştir. Gerçekleştirilen *in-vitro* hücre canlılığı ve yara iyileşmesi çalışmaları sonucunda, aday yara örtülerinin olumsuz etkilerinin olmadığını, hatta bazı formülasyonlarda hücre çoğalmasına olumlu etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, grafen ve grafen türevlerinin, ilaç taşıyıcı yara örtüsü tasarımında umut vadeden bir potansiyele sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yara örtüsü, Grafen oksit, Modifiye grafen oksit, İlaç taşıma

Kaynakça

[1] Plachá D, Jampilek J. Graphenic Materials for Biomedical Applications. Nanomaterials (Basel). 2019 Dec 11; 9 (12): 1758.

[2] Xiaolan Ou et. al. Graphene oxide-based injectable conductive hydrogel dressing with immunomodulatory for chronic infected diabetic wounds. Materials & Design. 2022 Dec; 244: 111284.

[3] Zengjie Fan et. al. A Novel Wound Dressing Based on Ag/Graphene Polymer Hydrogel: Effectively Kill Bacteria and Accelerate Wound Healing. Advanced Functional Maretials . 2014 Mar; 24 (25): 3933.

[4] Sun, Y., Li, D., Yu, Y., Zheng, Y. Insights into the Role of Natural Polysaccharide-Based Hydrogel Wound Dressings in Biomedical Applications. Gels. 2022 Oct; 8: 646.

[5] Ozde Zeynep Güner et.al Theophylline-loaded pectin-based hydrogels I. Effect of medium pH and preparation conditions on drug release profile. Journal of Applied Polmer Science. 2018 May; 135: 46734.

KOMBİNE TEDAVİDE KULLANILMAK ÜZERE POLİMER/LİPİT TEMELLİ ANİZOTROPİK MİKRO/NANO YAPILARIN GELİŞTİRİLMESİ

Burcu Ökmen Altaş*, Gökçe Dicle Kalaycıoğlu & Nihal Aydoğan

Kimya Mühendisliği Hacettepe Üniversitesi
burcu.okmen@hacettepe.edu.tr

Özet

İlaç taşıyıcı sistemler olarak geliştirilen yapılar, boyut, geometri, yüzey yükü ve üretim tekniği gibi ayırt edici özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır [1]. Bu özelliklerin yanı sıra, son yıllarda kombine tedavi için geliştirilen taşıyıcı sistemler çoklu ilaç direncinin aşılmasında, terapötik etkinin en üst düzeye çıkarılmasında, ilaç-ilaç etkileşimlerinin en aza indirilmesinde ve bunun sonucunda yan etkilerin azaltılmasında önemli rol oynamaktadırlar [2]. Bu fonksiyonel özellikler göz önünde bulundurularak, hedeflenen hastalıkların tedavisi için uygulama yoluna en uygun dağıtım sistemi seçilebilmekte ve bu sayede tedavinin etkinliği arttırılabilmektedir. Geleneksel taşıyıcı sistemlerin farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olan birden fazla ilacın aynı anda kapsüllenmesi ve salınması için yeterince verimli olmadıkları yapılan çalışmalarda vurgulanmaktadır [1,2]. Bu amaçla çalışmamız, mevcut dağıtım sistemlerinin aksine, farklı çözünürlüklere sahip olan ilaçları aynı anda özelleşmiş bölmelerine kapsülleyebilen ve bağımsız salım kinetikleri ile sıralı salım imkanı sunabilen çok işlevli, anizotropik (janus benzeri), polimer/lipid mikro/nanoyapıları sunmaktadır. Çalışmamızda metilen mavisi (hidrofilik ajan) ve resveratrol (hidrofobik ajan) gibi iki model molekül ile çalıştık. Sonuçlara göre, tek veya çift yüklü formülasyonları arasında ilaç moleküllerinin salım profillerinde önemli bir fark olmadığı gözlemlenmiştir. Özelleştirilebilir bu yapılar, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki bölmenin oranı ve farklı uygulamalar için diğer üretim koşulları değiştirilerek farklı boyutlarda da hazırlanabilmektedir.

Problem Durumu

Geleneksel taşıyıcı sistemlerin farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olan birden fazla ilaç etken maddeyi aynı anda kapsüllenmesi ve farklı kinetiklerde kontrollü salması için yeterince verimli olmadıkları yapılan çalışmalarda vurgulanmaktadır [1,2]. Bu sınırlamaların üstesinden gelebilmek için, çoklu ilaç direncinin aşılmasında, terapötik etkinin en üst düzeye çıkarılmasında, ilaç-ilaç etkileşimlerinin en aza indirilmesinde ve bunun sonucunda yan etkilerin azaltılmasında etkili olabilecek; hedeflenen bölgeye iletilmek istenen farmasötik bileşikleri başarılı bir şekilde ulaştırarak, tedavi etkinliğini de arttırabilecek özel taşıyıcı sistem tasarımının hedef bölgeye ve uygulama yoluna uygun olarak yapılması gerekmektedir. Bundan yola çıkılarak, çalışmamız kapsamında farklı hidrofobikliğe sahip model ilaçların, polimer ve lipit olmak üzere iki ayrı doğası olan Janus yapıların fonksiyonel bölmelerine fizikokimyasal özelliklerine uygun olarak kapsüllenmesi ve kontrollü salımının gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Yapısal olarak bu benzersizliğe sahip olan parçacıkların anizotropik

yapısı, kontrollü ilaç alım/salım ve teşhis gibi sistemlerde onlara ayrıcalıklar kazandırmaktadır [3, 4]. Dahası, Janus yapılı hibrit partiküller, dimorfik yapılara sahip olmaları nedeniyle monomorfik parçacıkların yetersiz olduğu birçok uygulamada da geniş kullanım alanı bulmaktadır [5,6].

Yöntem

Janus yapılı hibrit partiküllerin sentezlenmesinde solvent buharlaşması ile faz ayrımı prosedürü kullanılmıştır. Bu prosedür Janus yapılı hibrit partiküllerin hazırlanması için sıklıkla tercih edilen ve diğer yöntemlere göre, daha kolay bir şekilde gerçekleştirilen, üretim verimi yüksek olan, düşük kapasitedeki ekipmanlardan yola çıkıldığında, malzeme kısıtlamalarına tabi olmayan ve ölçek büyütmeye uygun olan bir yöntemdir [6,7]. Hazırlanan yapıların parçacık morfolojilerinde istenen çeşitliliği elde etmedeki kilit nokta, çeşitli koşullar altında bir damlacığın faz ayrımı üzerindeki hassas kontrolü, ara yüz gerilimleri ve karışmayan fazlar arasında yayılma katsayıları ile yapılabilmektedir. Bu nedenle nano/mikro yapılar, farklı uygulamalar için lipit türü, polimer/lipit kompartmanlarının oranı ve emülsiyon işlemi için karıştırma gücü gibi bileşim ve çalışma parametreleri değiştirilerek farklı boyut, geometri ve yüzey özelliklerinde hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm nano/mikro yapıların detaylı analizlenebilmesi için karakterizasyon çalışmaları yapılmış olup, atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile nano/mikro yapıların boyut dağılımları ve morfolojileri incelenmiştir. Dinamik ışık saçılımı (DLS) cihazı ile de nanopartiküllerin hidrodinamik çap değerleri belirlenmiştir. Hazırlanan yapıların karakterizasyonu model ilaçların varlığında da tekrarlanmıştır. Partiküllerin ilaç alım/salım performansları UV-vis spektroskopisi kullanılarak analizlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmamız kapsamında, Janus yapısına sahip mikro/nano partiküller,boyut ve diğer fizikokimyasal özelliklerinin, sentez aşamasındaki çevresel parametreleri değiştirerek ya da hazırlanması amacıyla kullanılan temel ve yardımcı malzemeler üzerinde değişiklikler yaparak amaca yönelik olarak tasarlanmış, böylece de hedefli bölgede dayanıklı ve biyouyumlu özellikler sergileyerek tümörlü hücrelere ulaşabilecek sistemlerin hazırlanması sağlanmıştır. Kombine kanser tedavisinde birden fazla ilacın tedavi için gerek duyulan şekilde kontrollü salımı gerçekleştirilirken bu ilaçların salım kinetiklerinin kontrol edilmesi, ilaç-ilaç etkileşimlerinin minimize edilmesi ve birbirinden bağımsız doz ayarının sağlanması amacı ile farklı konumlara yerleştirilmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla, kombine tedavi uygulamaları için uygunluklarının in vitro testlerinin yapılabilmesi amacıyla kullanılan farklı çözünürlüklere sahip model ilaçlar olan metilen mavisi (hidrofilik ajan) ve resveratrolü (hidrofobik ajan) aynı anda özelleşmiş bölmelerine kapsülleyebilen ve bağımsız salım kinetikleri ile sıralı salım imkânı sunabilen çok işlevli, anizotropik (Janus benzeri), polimer/lipid mikro/nanoyapıların hazırlanabildiği gösterilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde de model ilaç moleküleri olarak kullanılan ajanların tek veya çift yüklü formülasyonları arasında ilaç moleküllerinin salım profillerinde önemli bir fark olmadığı gözlemlenmiştir. Bu sayede, tümörlü hücrelere karşı toksik ve kemoterapi duyarlılaştırıcı ajanların kombinasyonu ile yapılan klinik denemelerde, kombine tedavilerin tekli ilaçlar kullanılarak yapılan tedavilere kıyasla hücre içi mikro-ortamda daha iyi performans sergiledikleri ve çoklu ilaç direncinin üstesinden gelmek için daha etkili olduklarının vurgulandığı göz önünde bulundurulduğunda, çalışmamızın sonuçları, hazırlanan fonksiyonel yapıların kombine tedavi uygulamalrı için uygun

sistemler olabileceklerinin altını çizmiştir. Sonuç olarak, kombine tedavi için çok işlevli, biyouyumlu, biyobozunur ve umut verici bir taşıyıcı sistem hazırlanmış ve iki farklı farmakolojik olarak aktif ajanın aynı anda hedeflenen tümör bölgelerine bu sistem ile verilebilecek olması, kanser tedavisinde yeni ve umut verici bir strateji olarak önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: kombine tedavi, mikro/nano hibrit yapılar, kontrollü salım, ilaç taşıyıcı sistemler

Kaynakça

[1] Le TC, Zhai J, Chiu WH, Tran PA, Tran N, Int J Nanomedicine. 2019;14:6749-6777.

[2] Dehghani E, Salami-Kalajahi M, Roghani-Mamaqani H, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018; 170: 85-91.

[3] Su H., Hurd Price C.A., Jing L., Tian Q., Liu J., Qian K., (2019), Janus particles: design, preparation, and biomedical applications, Materials Today Bio, 4, 100033.

[4] Marschelke C., Fery A., Synytska A., (2020), Janus particles: from concepts to environmentally friendly materials and sustainable applications, Colloid and Polymer Science, 298, 841-865.

[5] Kim H.U., Roh Y.H., Shim M.S., Bong K.W., (2019), Microfluidic fabrication of fatty alcohol-based microparticles for NIR light-triggered drug release, Journal of industrial and engineering chemistry, 80, 778-783.

[6] Xie H., She Z.G., Wang S., Sharma G., Smith J.W., (2012), One-step fabrication of polymeric Janus nanoparticles for drug delivery, Langmuir, 28, 4459-4463.

[7] Garbuzenko O.B., Winkler J., Tomassone M.S., Minko T., (2014), Biodegradable Janus nanoparticles for local pulmonary delivery of hydrophilic and hydrophobic molecules to the lungs, Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 30, 12941-12949.

POLİ(DİİZOBÜTİL GLİKOLİD)-BAZLI NANOTERANOSTİK SİSTEMLER: KANSER TEDAVİSİ VE TEŞHİSİNDE İLERLEMENİN UMUT VERİCİ BİR YOLU

Mehmet Onur Arıcan [1,*], Tuğba Koldankaya [2], Gökhan Duruksu [3], Serap Mert [4], Hüri Aybüke Sezer [5], Ufuk Yıldız [5], Asgar Kayan [5] & Olcay Mert [5]

[1] Ar-Ge Uzmanı & Polimer Bilimi ve Teknolojisi Petroyağ ve Kimyasallar Sanayi ve Ticaret A.ş. & Kocaeli Üniversitesi

[2] Polimer Teknolojisi Kocaeli Üniversitesi

[3] Kök Hücre ve Gen Tedavileri Araştırma ve Uygulama Merkezi Kocaeli Üniversitesi

[4] Kimya Teknolojisi Kocaeli Üniversitesi

[5] Kimya Bölümü Kocaeli Üniversitesi

mehmet.arican@petroyag.com

Özet

Kanser, anormal hücrelerin normal sınırların ötesinde büyümesiyle karakterize edilebilir ve bu hücreler daha sonra vücudun bitişik ortamlarını istila edebilir ve/veya genetik faktörlerin yanı sıra fiziksel, kimyasal ve biyolojik kanserojenler gibi dış etkenler nedeniyle diğer organlara yayılabilir. Her yıl milyonlarca insana kanser teşhisi konmakta ve 2020 yılındaki verilere göre dünya genelinde yaklaşık 10 milyon ölümün veya yaklaşık her altı ölümden birinin kanser nedeniyle meydana geldiği bilinmektedir [1]. Serviks, meme ve akciğer kanseri gibi birçok kanser türleri yayılmadan ve/veya iyileştirilemez hale gelmeden önce tespit edilirse, iyileşme şansı önemli ölçüde artabilir [2]. BF2DbmOEtOH, olağanüstü optik özelliklere (büyük sönümleme katsayısı, yoğun mavi emisyon, yüksek kuantum verimi ve büyük iki-fotonlu absorpsiyon kesitleri) sahip diflorobor esaslı bir malzemedir [3, 4]. BF2dbmOEtOH ile polilaktid etkinleştirildiğinde ise elde edilen malzemenin yoğun mavi emisyonunu korurken aynı zamanda yeşil oksijen-duyarlı oda-sıcaklığı fosforesans ve sıcaklık duyarlı gecikmeli floresans gibi yeni özellikler gösterdiği bulunmuştur [3, 5]. Bu çalışmalardan esinlenilerek yeni nano-tedavi sistemleri geliştirme amacıyla çeşitli kompozisyon ve molekül ağırlıklarında poli(diizobütil glikolid) homo- ve poli(diizobütil glikolid-*ko*-laktid) kopolimerleri BF2dbmOEtOH'ın başlatıcı olarak kullanılması ile sentezlendi. Devamında partikül boyutu, boyut dağılımı ve ilaç yükleme etkinliği parametreleri göz önünde bulundurularak paklitaksel-yüklü nanopartikül sistemleri hazırlandı. Son olarak, uygun nanopartikül formülasyonları in vitro/in vivo biyolojik uygulamalarda test edildi.

Problem Durumu

BF2dbmOEtOH, difloro bor temelli bir yapıya sahip olup, katı ve sıvı ortamlarda yüksek bir sönümleme katsayısı, büyük iki-fotonlu absorpsiyon kesitleri, yüksek emisyon kuantum verimleri ve çevresel

duyarlılık sergiler [3]. Bu nedenle, malzemelerin görüntüleme ajanları, fotoduyarlaştırıcılar ve sensörler olarak kullanılabilmesi mümkündür [5].

Literatürde BF2dbmOEtOH ile yapılar araştırmalar incelendiğinde ağırlıklı olarak polilaktid (PLA) ile poli(ε-kaprolakton) (PCL) polimerlerinin kullanıldığını görmekteyiz. Bu iki polimer benzer yapılarda olmalarına rağmen elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında son ürünün fotofiziksel özelliklerinde kayda değer biçimde değişiklikler göze çarpmaktadır. Örnek verecek olursak, BF2dbmOEtOH ile PLA sentezi gerçekleştirildiğinde oda sıcaklığında fosforesans (RTP) özellik elde edilebilirken PCL'in RTP göstermediği görülmüştür. Bununla birlikte; bu iki polimer de yarı kristalin yapıda olmalarından dolayı ilaç salım sistemleri alanındaki uygulamaları dezavantaj oluşturmaktadır. Yarılanma süreleri değerlendirildiğinde PLA için 1-2 yıl ve PCL için ise yaklaşık 4 yıl olması bu polimerlerden elde edilecek biyomalzemelerin bozunması için uzun sürelere gereksinim olduğunu ifade etmektedir [3-8].

Ayrıca, bu zamana kadar geliştirilen malzemelerin biyomoleküler görüntüleme ve oksijen sensörleri olarak kullanıldıklarını görmekteyiz [9]. Diğer bir ifade ile bu çalışmalar yalnızca erken tanı uygulamalarına yöneliktir. Buradan yola çıkılarak, tanıyı, tedaviyi ve tedaviye verilen yanıtın takip edilmesini bir arada sağlamaya yardımcı olabilecek (teranostik) yeni poli(diizobütil glikolid) homo- ve kopolimerlerinin kullanılması ile yeni nano-teranostik biyomalzemelerin geliştirilmesi son derece önemlidir.

Yöntem

Çalışmanın birinci aşamasında literatürden [3, 10-12] yararlanılarak BF2dbmOEtOH ile L-diizobütil glikolid (LDIBG) monomer sentezi gerçekleştirildi. İkinci aşamada başlatıcı olarak BF2dbmOEtOH ve monomer olarak LDIBG ile L-laktid (LLA)'in kullanılması ile kalay(II) oktoat varlığında çözücüsüz ortamda BF2dbmOEt-PDIBG homo-, BF2dbmOEt-PLA homo- ve farklı kompozisyonlarda BF2dbmOEt-P(DIBG-LA) ko-polimer sentezleri yapıldı. Tüm yapısal karakterizasyonlar için spektroskopik (NMR, ATR-FTIR) tekniklerden yararlanıldı. Polimerlerin molekül ağırlığı ile molekül ağırlık dağılımları GPC; termal özellikleri DSC ve TGA ve optik fotofiziksel özellikleri UV ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak araştırıldı. Üçüncü aşamada, tekli emülsiyon çözücü buharlaştırma tekniği kullanılarak öncelikle boş ve devamında paklitaksel antikanser ilacı yüklü nanopartikül üretimleri gerçekleştirildi. Devamında optimize edilen formülasyonlardan fizyolojik koşullar altında (37 °C, pH 7.4) salım çalışmaları gerçekleştirildi. Partikül boyut ve boyut dağılımları için dinamik ışık saçılması (DLS); görsel görüntülerinin alınması için SEM ve nanopartikül içerisine yüklenen ilaç miktarı (%ilaç yükleme ve %enkapsülasyon etkinliği) ile partiküllerden salınan paklitaksel miktarının belirlenmesi için ise HPLC tekniklerinden yararlanıldı. Ayrıca, nanopartiküllerin hidrolitik ortamdaki bozunma davranışları GPC tekniği kullanılarak incelendi. Hazırlanan naopartiküllerin biyouyumlulukları fibroblast ve anti-kanser etkileri iki farklı kanser hücre hattı (MCF-7, DBU-145) kullanılarak değerlendirildi. Son olarak; in vivo ortamdaki çalışmalar sıçanların içerisine ilaç yüklü/yüksüz nanopartiküllerin intravenöz ve intraperitoneal olarak enjeksiyonu ile araştırıldı.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sentez edilen polimerlerin GPC ve NMR tekniklerinden elde edilecek olan molekül ağırlıkları ile hedeflenen molekül ağırlıklarının (teorik) birbirleri ile tutarlı olması ve molekül ağırlık dağılımlarının nispeten monodispers olması beklenmektedir.

Üretilen nanopartiküllerin artmış geçirgenlik alıkonma (EPR) konseptine uygun boyutta (~ 250 nm) ve boyut dağılımlarının nispeten birbirine yakın (PDI< 0.1) olması beklenmektedir. Bu sebeple, nanopartikül üretimleri sırasında çözücü seçimi, sürfaktan seçim ve konsantrasyonları, sonikasyon gücü ve karıştırma süreleri gibi parametreler özenle tasarlanmış olup en uygun formülasyonların belirlenmesi hedeflenmektedir.

Paklitakselin hidrofobik bir antikanser ilacı olması ve poli(diizobütil glikolid)'in sahip olduğu izobütil-sübstitüye gruplarından dolayı polilaktid'e göre daha hidrofobik olmasından dolayı hazırlanan ilaç yüklü nanopartüküllerde; en yüksek ilaç yüklemesinin poli(diizobütil glikolid) homopolimeri ile, en düşük ilaç yüklemesinin polilaktid homopolimeri ile ve poli(diizobütil glikolid-*ko*-laktid) kopolimerleri içerisine yüklenen ilaç miktarlarının ise azalan diizobütil glikolid tekrarlayan birim sayısına göre azalması beklenmektedir.

Polilaktid FDA-onaylı bir polimer olup poli(diizobütil glikolid) ise polilaktid'in analoğu olan bir homopolimerdir. Bu yüzden, sentez edilen polimerlerden hazırlanan nanopartiküllerin fibroblast hücreler üzerinde biyouyumlu etki göstermeleri hedeflenmektedir. Paklitaksel ise Taxol markası adı altında bir dizi kanser türünü tedavi etmek için kullanılan kemoterapötik bir ilaçtır. Diğer yandan paklitakselin hidrofobik karakterinden dolayı sudaki çözünürlüğünün çok çok düşük miktarlarda olması klinik uygulamalardaki kullanımını kısıtlamaktadır. Bu sebeple yapılan çalışma ile paklitakselin çözünürlük problemini çözüm getirerek yüksek miktarlarda paklitakselin nanopartükül içerisine enkapsülasyonu imkan sağlayan nanopartiküllerin hazırlanması ve bu nanopartiküllerin in vitro ve in vivo ortamdaki anti-kanser etkilerinin başarılı sonuçlara ulaşması hedeflenmektedir.

Bu çalışma ile ulaşılmak istenilen ana hedef ise paklitaksel-yüklü nanopartiküller sayesinde kanser tedavisinde ve diflorobor esaslı BF2dbmOEtOH sayesinde tedaviye verilen yanıtın takibinde kullanılabilecek nano-teranostik sistemlerin hazırlanması ile çağımızın en ölümcül hastalıklarından biri olan kanser tedavisine çözüm getirebilecek yeni biyomalzemeler geliştirmektir.

Anahtar Kelimeler: Teranositk, Nano-Tedavi Sistemleri, Poli(Diizobütil Glikolid)

Teşekkür

Bu çalışma 113Z263 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmektedir. Bildiri yazarlarından Mehmet Onur Arıcan Petroyağ ve Kimyasallar Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye ayrıca teşekkürlerini sunar.

Kaynakça

[1] Arıcan, M.O.; Koldankaya, T.; Mert, S.; Çoban, H.; Erdoğan, S.; Mert, O. *Polymer Chemistry* **2023**, *14*, 1141–1154.

[2] Eitzoni et al. *Nature Reviews Cancer* **2003**, *3*, 243–252.

[3] Zhang et al. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8942–8943.

[4] Zhang et al. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8627–8633.

[5] Pfister et al. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1252–1258.

[6] Zhang et al. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3092–3097.

[7] Zhang et al. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3162–3169.

[8] Kersey et al. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4989–4996.

[9] Belanger et al. *Biomaterials Science* **2020**, *8*, 1897–1909.

[10] Smith et al. U.S. Patent 2,816,091 **1957**, Eastman Kodak.

[11] Bender et al. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8526–8527.

[12] Arıcan, M.O., Mert, O. *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 4477–4491.

ÇOK TABAKALI FİLMLERİN KENDİ KENDİNİ İYİLEŞTİRME DAVRANIŞLARININ LBL KAPLAMA KOŞULLARINA VE İYİLEŞTİRİCİ AJAN ORTAMINA BAĞLI OLARAK ARAŞTIRILMASI

Hacer Yeşim Cengiz* & Hüseyin Deligöz

Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
yesimcengiziu@gmail.com

Özet

Aşınma, çizilme ve diğer hasarların malzemelerin kullanım ömrünü kısaltması ve maliyetli tamir işlemlerine yol açması nedenleriyle kendi kendini iyileştirebilen filmler birçok uygulama alanında önem kazanmıştır. Elektronik cihazlar, deniz boyaları, membranlar, fonksiyonel kaplamalar vb. birçok endüstriyel uygulamada kendi kendini iyileştirebilen filmlerin kullanımıyla malzemelerin ömrü uzatılabilmekte ve daha sürdürülebilir bir ürün yaşam döngüsü sağlanabilmektedir. Bu çalışmada, polimerik filmlerin literatürde yer alan iyileşme yöntem ve mekanizmaları incelenmiş olup otonom olmayan yaklaşımlarla bu filmlerin iyileşme davranışları analiz edilmiştir. Bu bağlamda, Layer-by-Layer (LbL) yaklaşımı ile çok tabakalı filmler, daldırarak kaplama [1] ve sprey kaplama [2] yöntemleriyle hazırlanmıştır. Ayrıca LbL filmlerin kendini onarabilme performansları, tabaka sayısı, polielektrolit (PE) çözeltilerinin türü, konsantrasyonu ve çözeltilerin pH'ına bağlı olarak araştırılmıştır. Dış uyaran olarak kullanılan bovin serum albumin (BSA) ve jelatin gibi amfoterik protein/polisakkarit türlerinin, yapıda elektrostatik etkileşimler sağlamaları sayesinde iyonik bağların yeniden oluşturulması ile kendi kendini iyileştirme becerisi gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, hazırlanan PE çözeltilerine eklenen plastifiyan malzemelerin de polimerik zincir hareketliliğini arttırarak iyileşme davranışı üzerinde performans arttırıcı etki yaptığı görülmüştür [3].

Filmlerin hasar sonrası iyileşme davranışları ultraviyole-görünür spektroskopisi (UV-vis), taramalı elektron spektroskopisi (SEM), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve optik mikroskop cihazları ile analiz edilmiştir.

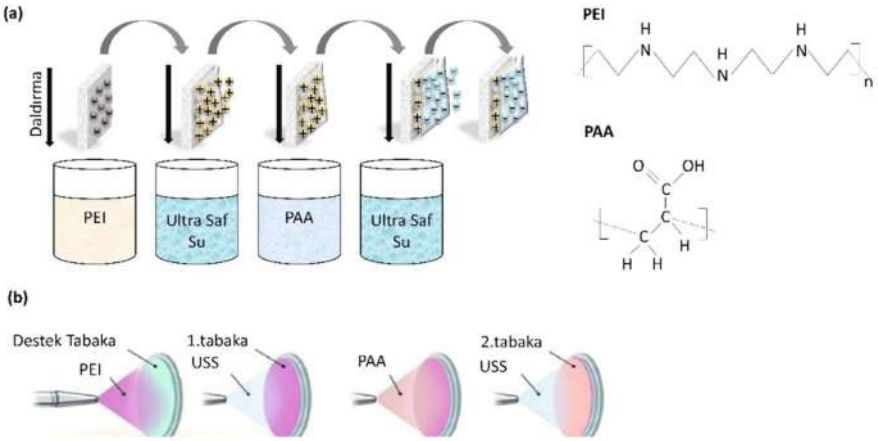
Problem Durumu

Polimerik filmlerin hasar sonrası kendi kendini onarabilme kabiliyeti konusunda birçok araştırma yapılmış olmasına rağmen [4, 5], bu filmlerin iyileştirme mekanizmalarının daha iyi aydınlatılmasının performans geliştirilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Literatürde görece sınırlı olarak bildirilen LbL yöntemiyle hazırlanan PE çok tabakalı filmlerin bovin serum albumin (BSA) ve jelatin benzeri protein/polisakkarit çözeltilerin ajan olarak kullanımıyla iyileştirilmesi, biyouyumlu ve toksik olmayan malzeme seçimi konusunda yenilikçi bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir [6]. Bu nedenle, bu çalışmada polimerik filmlerin iyileştirme davranışlarının ve mekanizmalarının LbL yaklaşımı doğrultusunda araştırılması amaçlanmıştır. Bu bağlamda, daldırarak kaplama yöntemine alternatif olarak sunulan sprey kaplama yöntemi, daha hızlı film oluşturma, büyük yüzeylere daha kolay

uygulanabilme ve daha homojen filmler oluşturma gibi avantajlara sahip olması nedeniyle endüstriyel olarak daha uygun olduğundan [2, 7] alternatif olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Ayrıca çalışmaların tekrarlanabilirlik kabiliyetlerinin araştırılması hedeflenmiştir. Ayrıca bu çalışma, polimerik filmlerin kendi kendini onarma kabiliyetlerinin/performanslarının PE çözeltilerine, iyileştirme ajanlarına, plastifiyan etki yaratan çözeltilerine ve tüm bunların tür ve pH'larına bağlı olduğunu göstererek, bu alanda gelecekte yapılacak çalışmalar için yol gösterici olabilir.

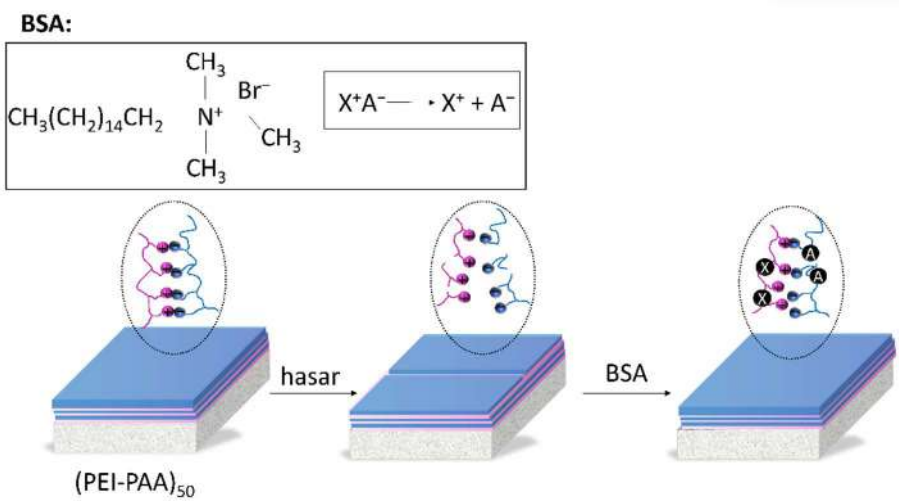
Yöntem

LbL yaklaşımıyla hazırlanan PE çok tabakalı filmler, UV suprasil camlar üzerine çeşitli PE çözeltileri ile Şekil 1'de gösterildiği üzere daldırma ve sprey kaplama yöntemleri ile hazırlanmıştır.



Şekil 1: LbL yöntemi ile PEI-PAA filmlerin (a) daldırarak kaplama, (b) sprey ile kaplama yöntemleriyle hazırlanması

UV Suprasil cam üzerine katyonik polielektrolit olarak poli(etilenimin) (PEI) (0.1 ve 0.01 M konsantrasyonlarında, pH 1.8 ve 10.5 değerlerinde) ; anyonik polielektrolit olarak ise poli(akrilik asit) (PAA) (0.1 ve 0.01 M konsantrasyonlarında, pH 3 değerinde) kullanılarak 50, 100 ve 200 çift tabakalı filmler hazırlanmıştır. 1-etil-3-metil imidazolyum bromür (0.01 M, sulu çözelti pH'ı 5) , plastifiyan etki yaratması için PEI çözeltisinin içine ekivalent oranında eklenmiştir. BSA (5 mg/mL, 200 mg/mL konsantrasyonlarında, pH 9 ve 6.5 değerlerinde) ve jelatinin (pH 4.5-5) %0.5-5'lik çözeltileri iyileştirici ajan olarak kullanılmıştır. Bu filmlerin yüzeyinde oda koşullarında steril neşter ile mikrometre genişliğinde hasarlar oluşturulmuştur. Hasarların BSA ve jelatin çözeltileri gibi amfoterik protein/polisakkaritlerin iyileştirici ajan olarak kullanıldığı sistemlerdeki iyileşme davranışları süreye, konsantrasyonlara ve pH'a bağlı olarak incelenmiştir. İyileşme mekanizmasının elektostatik etkileşimler, hidrojen bağları ve iyonik bağlar üzerinden gerçekleştiği düşünülerek basit bir gösterim **Şekil 2'de** sunulmuştur.

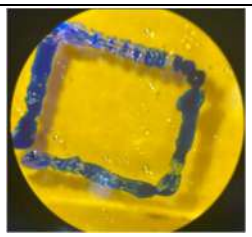
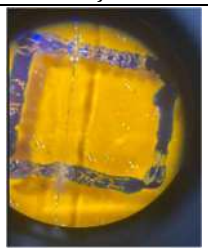
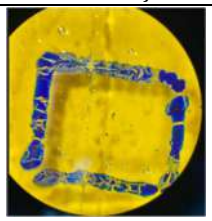
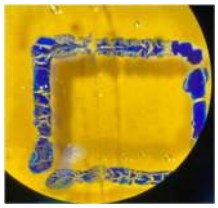
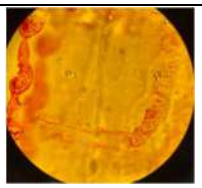
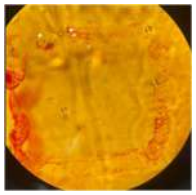
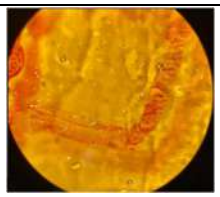
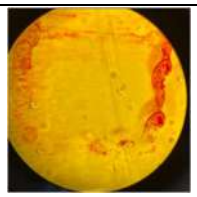


Şekil 2: BSA ile iyileşme mekanizmasının basit bir görseli

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Elde edilen sonuçlara göre, Layer-by-Layer (LbL) yaklaşımıyla hazırlanan çok tabakalı filmler, PE çözeltilerinin türü, konsantrasyonu ve pH'ı gibi faktörlere bağlı olarak farklı iyileştirme davranışları göstermektedir. İyileştirici ajanın hasar bölgesindeki maruziyet süresi de iyileşme davranışını etkileyen önemli bir faktördür. İyileştirici ajan olarak kullanılan BSA ve jelatinin iyileşme performansına etkileri de konsantrasyon ve pH'a bağlı olarak değerlendirilmiş olup, yapıda elektrostatik etkileşimler sağlamaları sayesinde iyonik bağların yeniden oluşturulması ile kendi kendini iyileştirme becerisi gösterdiği de tespit edilmiştir. pH 9'da BSA'nın tam olarak iyonlaşmadığı, oysa daha düşük pH değerlerinde iyonlarına ayrılarak elektrostatik etkileşim sağladığı görülmüştür.

Aşağıdaki tabloda, bazı filmlerin hasar ve iyileşme sonrası optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Tablodaki veriler değerlendirildiğinde, tabaka sayısının 50'den 100'e artmasının filmin kendi kendini onarabilme yeteneğini geliştirdiği görülmektedir. Çok tabakalı filmlerde tabaka sayısının optimum düzeye kadar arttırılması, her tabakanın birbirine kenetlenmesi ve hasarın yayılmasını önlemesi nedeniyle filmin kendi kendini onarma özelliğini arttırdığı değerlendirilmiştir. Ayrıca iyileştirici ajan olarak kullanılan BSA'nın 200 mg/mL konsantrasyonunda ve 10 dakikalık maruziyet sürelerinde daha yüksek iyileştirme performansı sağladığı saptanmıştır.

		Optik Mikroskop Görüntüleri		
Deney no:	**(PE1pH-PE2pH)tabaka sayısı**	**Kaplama Sonrası Görünüm**	**Hasar Oluşumu**	**İyileşme davranışı**
1 (5dk) **2 (10dk)**	(PEI10.5-PAA3)50 5 mg/mL BSA(pH:6.5) damlatıldı, 5 dk ve 10 dk bekletildi,USS ile yıkanıp kurutuldu. 2 durumda da iyileşme gözlemlenmedi.			 5 dk sonrası  10 dk sonrası
3 (5dk) **4 (10dk)**	(PEI10.5-PAA3)100 5 mg/mL BSA(pH:6.5) damlatıldı, 5 dk ve 10 dk bekletildi,USS ile yıkanıp kurutuldu. 5 dk sonra kısmi iyileşme görülmüş olup 10 dk sonrası iyileşme oranının az miktarda da olsa arttırdığı gözlemlenmiştir.			 5 dk sonrası  10 dk sonrası
5	(PEI10.5-PAA3)100 200 mg/mL BSA(pH:6.5) damlatıldı, 5 dk bekletildi,USS ile yıkanıp kurutuldu. İyileşme gözlendi.			

Bu sonuçlara ek olarak, PEI çözeltisine eklenen 1-etil-3-metil imidazolyum bromürün polimerik zincir hareketliliğini arttırarak iyileşme davranışı üzerinde performans arttırıcı etki yaptığı

görülmüştür. Ayrıca sprey kaplama yönteminin, daldırarak kaplama yöntemine nazaran daha hızlı bir prosedürle homojen bir kaplama sağlayarak filmlerin özelliklerinin kontrol edilmesini sağladığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma polimerik filmlerin kendi kendini otonom olmayan yaklaşımlarla onarabilme kabiliyetlerinin incelenmesi ve iyileştirme davranışlarının çeşitli enstrümanlarla analiz edilmesi açısından önemli bulgular ortaya koymuştur. Elde edilen sonuçların literatürle rekabet edebilir olmasının gelecek için umut verici olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: daldırarak kaplama, sprey kaplama, LbL, çok tabakalı film

Kaynakça

1. Li L, Hou J, Ye Y, et al (2017) Composite PVA/PVDF pervaporation membrane for concentrated brine desalination: Salt rejection, membrane fouling and defect control. Desalination 422:49–58. https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.08.011

2. Schaaf P, Voegel JC, Jierry L, Boulmedais F (2012) Spray-assisted polyelectrolyte multilayer buildup: From step-by-step to single-step polyelectrolyte film constructions. Adv Mater 24:1001–1016. https://doi.org/10.1002/adma.201104227

3. Wang X, Liu F, Zheng X, Sun J (2011) Water-Enabled Self-Healing of Polyelectrolyte Multilayer Coatings. Angew Chemie 123:11580–11583. https://doi.org/10.1002/ange.201105822

4. Wang S, Li L, Liu Q, Urban MW (2022) Self-Healable Acrylic-Based Covalently Adaptable Networks. Macromolecules 55:4703–4709. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00739

5. Wu DY, Meure S, Solomon D (2008) Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. Prog Polym Sci 33:479–522. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.02.001

6. Avila-Sierra A, Moreno JA, Goode K, et al (2023) Effects of structural and chemical properties of surface coatings on the adsorption characteristics of proteins. Surf Coatings Technol 452:129054. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129054

7. Dierendonck M, De Koker S, De Rycke R, De Geest BG (2014) Just spray it-LbL assembly enters a new age. Soft Matter 10:804–807. https://doi.org/10.1039/c3sm52202d

Ti_3C_2Tx MXENE FİLMLERİN ÜRETİMİ VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

Halime Ak [1,*], Ayşenur Özler [1], Aleyna Akıllı [1], Bircan Haspulat Taymaz [1], Volkan Eskizeybek [2] & Handan Kamış [1]

[1] Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
[2] Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
halime.cimen@gmail.com

Özet

Işığın aktif kullanıldığı fotokatalitik proseslerde, en güçlü ve masrafsız enerji kaynağı güneşten yararlanılması için görünür ışıkta etkin olan fotokatalizörler geliştirilmelidir. İki boyutlu (2B) nanomalzemelerin yüksek yüzey alanına sahip olduklarından fotokataliz ve enerji depolama uygulamalarında kullanılan en önemli fonksiyonel malzemelerdendir (Han vd., 2021; Kumar vd., 2021). 2B nanomalzemelerden Ti_3C_2Tx MXene genel formülü $Mn^{+1}XnTx$ olup M ile geçiş metali, X ile karbon veya azot ve T ile ise yüzey sonlandırıcı gruplardır (-OH, -F, -O). MXene, Mn+1AXn (MAX) başlangıç maddesinde A'nın seçici olarak dağlanması ile elde edilir (Ronchi vd., 2019). Bu çalışmada, Ti3C2Tx MXene sentezi için Ti_3AlC_2 (MAX) fazından Al elementinin uzaklaştırılma prosesi kullanılacaktır (Boota vd., 2016; Cheng vd., 2018; Eom vd., 2020; Seyedin vd., 2020). Hem dağlama hem de delaminasyon işleminin eş zamanlı yapılabildiği yöntem tercih edilecektir. (VahidMohammadi vd., 2018). Sentezlenen MXene süspansiyonu vakum filtrasyon sistemine gözenekli bir filtre yerleştirilerek vakum yardımıyla süzülürken Ti_3C_2Tx filmleri oluşturulmuştur. Kuruma işlemi tamamlandıktan sonra film filtre kağıdından ayrılarak Ti3C2Tx filmleri elde edilmiştir. Film üretiminde kullanılan süspansiyon derişiminin fotokatalitik aktiviteye etkisinin araştırılması için üç farklı derişimde (5 mg/ml, 10 mg/ml, 15 mg/ml) Ti_3C_2Tx filmleri oluşturulmuştur. Fotokatalitik aktivitesi en iyi olan malzemelerin üretimindeki optimizasyon çalışmalarında literatürdeki birçok çalışmada model bileşik olarak kullanılan metilen mavisi (thiazine-disperse dye) boyası kullanılmıştır.

Problem Durumu

Artan nüfus ve sanayileşme ile birlikte, dünya çapında içme sularının kirlenmesiyle ilgili potansiyel riskler olağanüstü bir şekilde artmaktadır. Farklı tekstil endüstrileri, çeşitli türlerde organik boyaları tatlı su akıntılarına boşaltmakta ve sonuç olarak atık su üretmektedir. İçme suyuna olan talebin artmasıyla birlikte, suyu içilebilir güvenli hale getirmek için bu organik renklendirici maddeler arıtılmalıdır. Giyim ve tekstil endüstrilerinde kumaşların boyanmasında ve ayrıca kâğıt ve derilerin boyanmasında sentetik boyalar yaygın olarak uygulanmaktadır. Endüstriyel kullanımın büyüklüğüne paralel olarak, atık su içeren büyük miktarda metilen mavisi boyası, yeraltı sularına ve yüzey sularına deşarj edilmektedir. Fotokataliz (fotokimyasal bozunma), güneş ışığını kullanarak organik boyaların parçalanmasını hızlandırmak için katalizörlerin kullanıldığı düşük maliyetli bir arıtma yöntemidir. Son zamanlarda, 2B malzemeler, çok yüksek yüzey alanları ve elektronik özellikleri nedeniyle fotokataliz alanında büyük

ilgi görmektedir (Luo vd., 2016). Büyük ölçüde incelenen 2B malzemeler, esasen 3B katmanlı malzemelerden türetilen grafen, bor nitrür, geçiş metali dikalkojenitleri içerir. 2B bir malzeme olan MXenler, Mn+1XnTx (n=1-3) genel formülü ile temsil edilir; burada M; Ti, Cr ve Mo gibi bir geçiş metallerini; X, karbon veya nitrojeni ve T, yüzey fonksiyonel gruplarını (-O, -OH ve/veya -F gibi) temsil eder. MXene, geniş yüzey alanı, hidrofilik özelliği, yüksek iletkenlik ve etkili fotokataliz için uygun elementler içeren yeterli sayıda aktif bölgeye sahiptir (Kuang vd., 2020). Bu sebeple 2B malzemelerden geçiş metali karbürleri ve karbonitrürlerden oluşan ve MXene olarak da adlandırılan bu malzemenin fotokatalizör olarak kullanımı son zamanlarda oldukça ilgi çekmektedir. Bu çalışmada öncelikle MXene sentez parametreleri optimize edilmiştir. Film oluşturma koşullarının fotokatalitik aktiviteye etkileri incelenerek maksimum fotokatalitik aktiviteye sahip film üretimi çalışmaları yapılmaktadır.

Yöntem

Endüstriyel kullanımın büyüklüğüne paralel olarak, atık su içeren büyük miktarda metilen mavisi boyası, yeraltı sularına ve yüzey sularına deşarj edilmektedir. Fotokataliz (fotokimyasal bozunma), güneş ışığını kullanarak organik boyaların parçalanmasını hızlandırmak için katalizörlerin kullanıldığı düşük maliyetli bir arıtma yöntemidir. Son zamanlarda, 2B malzemeler, çok yüksek yüzey alanları ve elektronik özellikleri nedeniyle fotokataliz alanında büyük ilgi görmektedir (Luo vd., 2016). Büyük ölçüde incelenen 2B malzemeler, esasen 3B katmanlı malzemelerden türetilen grafen, bor nitrür, geçiş metali dikalkojenitleri içerir. 2B bir malzeme olan MXenler, Mn+1XnTx (n=1-3) genel formülü ile temsil edilir; burada M; Ti, Cr ve Mo gibi bir geçiş metallerini; X, karbon veya nitrojeni ve T, yüzey fonksiyonel gruplarını (-O, -OH ve/veya -F gibi) temsil eder. MXene, geniş yüzey alanı, hidrofilik özelliği, yüksek iletkenlik ve etkili fotokataliz için uygun elementler içeren yeterli sayıda aktif bölgeye sahiptir (Kuang vd., 2020). Bu sebeple 2B malzemelerden geçiş metali karbürleri ve karbonitrürlerden oluşan ve MXene olarak da adlandırılan bu malzemenin fotokatalizör olarak kullanımı son zamanlarda oldukça ilgi çekmektedir. Bu çalışmada öncelikle MXene sentez parametreleri optimize edilmiştir. Film oluşturma koşullarının fotokatalitik aktiviteye etkileri incelenerek maksimum fotokatalitik aktiviteye sahip film üretimi çalışmaları yapılmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Optimum sentez koşullarının belirlenmesi için farklı parametreler denenmiş (LiF/MAX oranı, HCl derişimi, karıştırma hızı, reaksiyon ortamı sıcaklığı ve süresi vb.) ve literatürden yola çıkılarak LiF/MAX oranı 1.6:1 olarak belirlenmiştir. Ancak bu durumda laboratuvar altyapısında bulunan optik mikroskop görüntüleri ve XRD, SEM-EDX analizleri yardımıyla yapıda çözünmeyen LiF kaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle, LiF/MAX oranı 1:1 olarak belirlenmiştir. Kullanılan HCl derişiminin arttırılmasının MAX fazındaki A elementinin seçici dağlama işlemini olumlu etkilediği görülmüş ve bu sebeple 12 M HCl kullanılmıştır. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı 35◦C, reaksiyon süresi 24 h olarak belirlenmiş ve reaksiyon ortamı karıştırma hızı 300 rpm olarak optimize edilmiştir. MXene'in XRD analizi sonucu ile başarılı bir şekilde sentezlendiği ancak ortamda reaksiyona girmeyen MAX'ın santrifüj esnasında başarılı bir şekilde ayrılamadığı belirlenmiştir. Bunun hakkında optimazasyon çalışmalarımız sürmektedir. Literatürde MXene temelli fotokatalizörlerin organik boyar maddelerini

güneş/görünür ışık altında 0,03 ile 0,09 dk-1 fotokatalitik bozunma hızı ile boyar madde derişimine ve türüne bağlı olarak 30-120 dk arasında ≥%90 oranında renk giderimini gerçekleştirildiği bildirilmiştir (Fang vd., 2020; X. Li vd., 2021; Z. Li vd., 2020). Laboratuvarımızda sentezlediğimiz 5 mg/ml, 10 mg/ml ve 15 mg/ml derişimlerinde MXene filmlerinin fotokatalitik aktivite çalışmalarının ön denemeleri 10 mg/ml derişiminde sentezlenen MXene filminin MB boyasının gideriminde gerçekleştirilmiştir. 10 mg/ml derişimindeki MXene filminden 1 cm2 alınarak 10-5 M metilen mavisi (MB) boyası kullanılarak görünür ışıkta fotokatalitik aktivitesi incelenmiş ve 20. dakikada MB boyasını %97.12 oranında giderdiği sonucu elde edilmiştir. Bu sonuç literatüre bakıldığında oldukça umut vaadedici görünmektedir. Bu sebeple devam eden süreçte üç farklı derişimde sentezlenen MXene filmlerinin sistematik bir şekilde fotokatalik aktivitesi çalışmaları gerçekleştirilecektir.

Teşekkür

Bu çalışma 221M523 no'lu proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Destekleri için TÜBTAK'a teşekkürlerimizi sunarız.

Anahtar Kelimeler: 2B nanomalzemeler, Ti_3C_2Tx film, fotokatalitik aktivite, metilen mavisi, direct yellow

Kaynakça

Boota, M., Anasori, B., Voigt, C., Zhao, M.-Q., Barsoum, M. W., Gogotsi, Y. (2016).
Cheng, X., Zu, L., Jiang, Y., Shi, D., Cai, X., Ni, Y., Lin, S., Qin, Y. (2018).
Eom, W., Shin, H., Ambade, R. B., Lee, S. H., Lee, K. H., Kang, D. J., Han, T. H. (2020).
Fang, H., Pan, Y., Yin, M., Pan, C. (2020).
Kumar, S., Rehman, M. A., Lee, S., Kim, M., Hong, H., Park, J. Y., Seo, Y. (2021).
Li, X., Bai, Y., Shi, X., Su, N., Nie, G., Zhang, R., Nie, H., Ye, L. (2021).
Li, Z., Zhang, H., Wang, L., Meng, X., Shi, J., Qi, C., Zhang, Z., Feng, L., Li, C. (2020).
Luo, J., Matios, E., Wang, H., Tao, X., Li, W. (2020).
Ronchi, R. M., Arantes, J. T., Santos, S. F. (2019).
Shin, H., Eom, W., Lee, K. H., Jeong, W., Kang, D. J., Han, T. H. (2021).
VahidMohammadi, A., Moncada, J., Chen, H., Kayali, E., Orangi, J., Carrero, C. A., Beidaghi, M. (2018).

CHRYSİN YÜKLÜ BSA NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI

Oğuz Yücel [1,*], Eren Yıldırım [2], Serkan Emik [2] & Gülten Gürdağ [2]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa
[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
oguz.yucel@iuc.edu.tr

Özet

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) 2018'deki raporuna göre, kanser 9,6 milyon ölüm ile her altı ölüm nedeninden biri olup küresel çapta ikinci önde gelen ölüm nedenidir [1]. Teknolojik gelişmeler yardımıyla bu alanda çeşitli başarılı sonuçlar elde edilse de istatistiksel olarak önümüzdeki senelerde birçok yeni teşhis ile mecvut can kayıplarının sayısında artışlar beklenmektedir. Bal, propolis ve acı kavun (Momordica charantia) gibi çeşitli doğal ürün ve meyvelerde bulunan Chrysin (5,7-dihidroksiflavon), doğal polifenol sınıfının bir üyesidir [2-3]. Chrysinin biyolojik süreçlerdeki ektinliği ile farmakolojik aktiviteleri arasında antikanser özelliği de dikkat çekmektedir. Yapılan çalışmada kanser tedavisinde kullanılabilecek niteliğe sakip Chrysin yüklü BSA nanopartiküllerin sentezi ve sentez süreçlerine etki eden parametreler Design Expert programı yardımıyla detaylı olarak incelenmiştir. Yapılan analizlerde Chrysin yüklü BSA nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal yapıları FTIR, DLS, Zeta potansiyeli analizleri ile aydınlatılmış, yapılan in vitro salım çalışmaları ile de Chrysin yüklü BSA nanopartiküllerden salınan Chrysin'in nanopartikül salım özellikleri ve salım kinetikleri UV-VIS analizleri belirlenmiştir.

Problem Durumu

Nanoteknolojideki gelişmeler ile kanser tedavisi için klasik tedavi yöntemlerinin (cerrahi, kemoterapi, radyoterapi) ötesinde yenilikçi tedavi yaklaşımları ile umut verici sonuçlar elde edilebilmektedir. Bu amaçla kanser tedavisinde kullanılabilecek nitelikte nanopartiküllerin sentezlenmesi önem arz etmektedir. Sığır serum albumini (BSA), protein grubu içerisinde insan serum albümini ile yapısal benzerliği ve görece uygun maliyeti nedeniyle birçok araştırmaya konu olmaktadır. BSA, vücut ile uyumunun yanında, kan dolaşımındaki 19 günlük uzun yarılanma ömrü nedeniyle ilgi çekici bir farmakokinetik profile sahiptir [2]. Spesifik olarak albümin proteinleri, kan dolaşımındaki stabiliteleri ve yüksek miktarda ligand bağlayabilmeleri [3] nedeniyle antikanser taşınımı için potansiyel aday olarak ön plana çıkmaktadırlar [4]. BSA nanopartiküllerinin birçok tedavi yönteminde antikanser molekülleri ile kullanımları araştırılırken, özellikle flavonoidler ve kombine tedavi (antikanser etken maddesinin etkisini arttıracak flavonoid molekülleri) uygulamalarındaki potansiyeli de son zamanlarda dikkat çekmektedir. Bu amaçla kanser tedavisindeki etkinliği birçok araştırmanın konusu olan Chrysin için nanopartikül temelli bir tedavi yaklaşımının kanser tedavisi için dikkate değer sonuçlar üretmesi beklenmektedir.

Yöntem

BSA esaslı nanopartikül hazırlamak için tercih edilen temel yöntemlerden bir olan desolvasyon metodu, BSA nanopartikül hazırlamak için kullanılan oldukça kullanışlı bir yöntemdir. BSA uygun bir sulu çözelti içinde çözülür ve çözelti bulanık hale gelene kadar desolvasyon ajanı (etanol, aseton vb.) damla damla eklenir. Enkapsüllenecek bileşik, çözünürlüğüne bağlı olarak daha önce etanol çözeltisine veya BSA çözeltisine eklenir. Desolvasyon ajanı ilavesi sırasında BSA'nın çözünürlüğü azalır ve daha sonra nanopartiküller oluşturarak çökelir. Elde edilen nanopartiküller, suda yeniden çözünüp nanoyapılı özelliklerini kaybedecekleri için stabil kalmaları adına bir çapraz bağlayıcıya ihtiyaç duyulmaktadır [5]. Desolvasyon yöntemi görece kolay bir yöntem olarak gözükesine rağmen sentez süreçlerine etki edebilecek birçok parametrenin varlığı nanopartükülün partikül boyutu ve nihai yapısı üzerinde oldukça etkili olmaktadır. Desolvasyon süreçlerine etki edebilecek iyonik şiddet, pH, çözücü madde miktarı, çapraz bağlama maddesi türü ve konsantrasyonu, çözücü ajan ekleme hızı, polimerik malzeme ve ilaç içeriği vb. belli başlı birçok parametre bulunmaktadır. Yapılan çalışmada Chrysin yüklü BSA nanopartiküllerin sentez süreçleri ve sentez süreçlerine etki eden sentez parametreleri detaylı olarak incelenmiştir. Bu amaçla Design Expert programı yardımıyla BSA başlangıç konsantrasyonu, Chrysin:BSA oranı, ve çapraz bağlayıcı miktarı bağımsız değişken olarak belirlenmiş ve sentez süreçleri sonunda oluşan nanopartiküllerin partikül boyutu, heterojenlik indisi ve %enkapsülasyon verimleri detaylı olarak incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Chrysin yüklü BSA nanopartiküllerin sentezi ve optimizasyon çalışmalarında sentez yöntemi olarak desolvasyon yöntemine kullanılmıştır. Buna göre sentezlenmiş BSA nanopartikül sistemi için gerçekleştirilen çalışmada optimum nanopartikül boyutu için gerekli nihai formülasyonun belirlenmesinde birçok parametrenin etkili olduğu kanaatine varılmıştır. Bu parametreler; çözelti pH değeri, desolvasyon ajanı türü, desolvasyon ajanının miktarı, desolvasyon ajanının ekleme hızı, BSA başlangıç konsantrasyonu, çözeltinin iyonik şiddeti, ilaç/BSA oranı ve çapraz bağlayıcı miktarıdır. Yapılan deneyler sonucunda BSA temellli nanopartikülasyon ve % enkapsülasyon verim süreçlerine etki eden dikkate değer parametreler BSA başlangıç konsantrasyonu, ilaç/BSA oranı ve çapraz bağlayıcı miktarı olduğu belirlenmiştir. Bu parametrelerin nanopartikülasyon süreçlerine etkisinin detayları ve Chrysin yüklü BSA nanopartiküllerinin kanser tedavisinde kullanılabilecek nitelikteki formları için optimum sentez koşullarını belirlemek adına Design Expert programında ilgili sentez parametreleri Box- Behnken yönteminde yanıt yüzey metodolojisine göre incelenmiştir. Sonuçların ANOVA analizlerine göre ortalama nanopartikül boyutu ve heterojenlik indisi için BSA başlangıç konsantrasyonu ve çapraz bağlayıcı (GLA) miktarı öne çıkan parametreler iken Chrysin/BSA oranının ortalama nanopartikül boyutu üzerinde anlamlı bir etkisi yoktur. % enkapsülasyon verimi için yapılan değerlendirmeye göre Chrysin yüklü BSA nanopartiküllerin sentez parametrelerin içinde en dikkate değer sentez parametresi Chrysin/BSA oranıdır. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde kanser tedavisinde kullanılabilecek nitelikte bir ilaç taşıyıcı sitem olarak Chrysin yüklü BSA nanopartiküllerin optimum sentez parametreleri sayısal olarak belirlenmiştir. Bu parametrelere göre yapılan sentezlerin analiz sonuçları Design Expert programında beklenen sonuçlar ile uyumludur.

Yapılan kimyasal karakterazyonlara göre BSA nanoaprtiküllerin yapısında Chrysin enkapsüle halde bulunduğu doğrulanmıştır. Kanser tedavisinde etkin olarak kullanılmak üzere yapıdan zamanla ayrılan Chrysin için *In vitro* salım ortamında (PBS 7.4 % 1 Tween 80) gerçekleştirilen Chrysin salım çalışmalarına göre salım profili ve salım kinetikleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Chrysin, BSA, nanopartikül, kanser

Kaynakça

[1] Cancer, https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/cancer (accessed December 12, 2020).

[2] M. Stompor-gorący, A. Bajek-bil, M. Machaczka, Chrysin: Perspectives on contemporary status and future possibilities as pro-health agent, Nutrients. 13 (2021).

[3] M. Woźniak, L. Mrówczyńska, P. Kwaśniewska-Sip, A. Waśkiewicz, P. Nowak, I. Ratajczak, Effect of the Solvent on Propolis Phenolic Profile and its Antifungal, Antioxidant, and in Vitro Cytoprotective Activity in Human Erythrocytes under Oxidative Stress, Molecules. 25 (2020).

[4] A. O. Elzoghby, W. M. Samy, ve N. A. Elgindy, "Protein-based nanocarriers as promising drug and gene delivery systems", 2012.

[5] R. Tiwari, K. Viswanathan, V. Gour, S. P. Vyas, ve V. Soni, "Cisplatin-loaded albumin nanoparticle and study their internalization effect by using β-cyclodextrin", J. Recept. Signal Transduct., 2020.

[6] Y. L. Tan ve H. K. Ho, "Navigating albumin-based nanoparticles through various drug delivery routes", Drug Discov. Today, c. 23, sayı 5, ss. 1108–1114, 2018.

[7] H. Nosrati, N. Sefidi, A. Sharafi, H. Danafar, ve H. K. Manjili, "Bovine Serum Albumin (BSA) coated iron oxide magnetic nanoparticles as biocompatible carriers for curcumin-anticancer drug", 2018.

MANYETİK Co_3O_4 NANOPARTİKÜLLERİNİN YEŞİL SENTEZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

Ayşenur Özler*, Aleyna Akıllı, Ahmet Hancı, Bircan Haspulat Taymaz & Handan Kamış

Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
aysenurzlr98@gmail.com

Özet

Biyosentez tekniğinin nanoteknolojiye dahil edilmesi, nanobilim araştırmalarında önemli bir adımdır çünkü nanopartiküllerin sentezlenmesine yönelik olan bu yeşil sentez yöntemi, geleneksel kimyasal ve fiziksel yöntemlere kıyasla uygun maliyetli, oldukça güvenli ve çevre dostudur. Bu nedenlerle, son yıllarda nanopartiküllerin üretilmesinde kullanılan bu yeşil ve biyo-bazlı yöntem çok ilgi görmüş ve bitki kaynağı, bakteri, mantar ve bazı biyolojik kaynakların kullanıldığı bu yöntem kullanılarak birçok metal ve metal oksit nanopartikül sentezlenmiştir.

Bu çalışmada manyetik Co3O4 nanopartikülleri, ilk kez ay çekirdeği ekstraktının kullanılması ile, ilave kimyasallar kullanılmadan tamamen yeşil sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Geliştirilen sentez yöntemi basit, ucuz, yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmeyen, büyük ölçekte üretim için uygulanabilir bir yöntemdir.

Sentezlenen malzemelerin spektroskopik karakterizasyonları UV-Vis. Absorpsiyon, Fotolüminesans (PL) ve FT-IR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Morfolojik incelemeler için SEM ve TEM yöntemleri, bileşimlerinin belirlenmesi için EDX yöntemi kullanılmıştır. XRD yöntemi ile kristal yapıları incelenmiştir. Termal analiz için DSC, gözeneklilik ölçümü için BET, manyetik özellik için VSM analizi yöntemleri kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda manyetik Co3O4 nanopartiküllerinin başarılı bir şekilde üretildiği belirlenmiştir.

Problem Durumu

Nanomalzemeler olağanüstü özellikleri nedeniyle çeşitli bilim ve teknoloji alanlarında büyük ilgi görmektedir. Nanopartiküllerin önemli bir sınıfı, manyetik nanopartiküllerdir (MNP'ler). MNP'ler manyetik, elektronik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı manyetik sıvılar, kataliz, bilgi işleme, manyetik rezonans görüntüleme, antimikrobiyal, antikanser, antioksidan, antifungal, gaz sensörleri, süperiletkenler, yakıt hücreleri ve enzim inhibisyonu gibi çeşitli alanlarda ve yüzeylerin fonksiyonelleştirilebilmesi nedeniyle özellikle ilaç salımı için önemli uygulama alanları bulmaktadır (Banifatemi et. al., 2021; Raeisi et. al., 2021).

Co_3O_4 3,95–2,13 eV doğrudan optik bant aralığına sahip önemli bir p-tipi yarı iletkendir. Co_3O_4 nanopartiküllerinin sentezinde; kimyasal çöktürme, sonokimyasal yöntemler, sol-jel yakma, termal ayrışma, kimyasal buhar biriktirme, lazer ablasyonu, solvotermal yöntemler, mikro emülsiyon ve hidrotermal yöntemler gibi çeşitli sentez yöntemleri kullanılmıştır (Mohammadi et. al., 2021). Son

yıllarda "yeşil kimya" olarak bilinen, daha verimli kimyasal reaksiyonlar için yeni teknolojiler ve zararlı ürünlerin oluşumunu ve kullanımını ortadan kaldırmak veya en aza indirmek için yeni endüstriyel süreçlerin geliştirilmesini amaçlayan yeşil sentez büyük ilgi gören bir yöntem olmuştur.

Metal ve metal oksit NP'lerin "yeşil" sentezinde bitki ekstraktları, algler, mantarlar, bakteriler vb. gibi farklı biyolojik malzemeler kullanılmaktadır. Bitki ekstraktlarının kullanımı, mantarlar ve bakterilerle senteze kıyasla, büyük ölçekte NP'ler elde etmek için oldukça avantajlıdır (Soltys et. al., 2021). Co_3O_4 nanopartiküllerinin sentezinde; biberiye, limon suyu, siyah biber, zeytin yaprağı gibi çeşitli bitkilerin ekstraktları kullanılmıştır (C. T. Anuradha and P. Raji, 2021; Raeisi et. al., 2021). Bu çalışmada manyetik Co_3O_4 NP'leri ilk kez ayçekirdeği kullanılarak, yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmeyen basit ve büyük ölçekte uygulanabilir olarak yeşil sentez yöntemi ile sentezlenmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada Co_3O_4 nanopartiküllerinin yeşil sentezi için ayçekirdeği ekstraktı kullanılmıştır. Ayçekirdeği ekstraktının hazırlanmasında kullanılan çözücü türü (Etonol,saf su,etonol saf su karışımı,tampon çözelti) ve kullanılan ayçekirdeği miktarı (1g,2.5g,5g,10gve 30g) etkileri çalışılmıştır. Çözücü olarak %50 etanol+%50safsu karışımı ve çekirdek miktarı 5g olarak seçilmiştir. Co3O4 nanopartiküllerinin sentezi için belirli miktar tartılan kobalt(II)asetat tetrahidrat üzerine hazırlanan ay çekirdeği ekstraktından 50 mL ekstrakt eklenerek ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde 80°C sıcaklıkta sıcaklık behere yerleştirilen termometre ile kontrol edilerek jel kıvamına gelene kadar ısıtma işlemine devam edilmiş, daha sonra sıcaklık kontrollü olarak yükseltilerek kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Sentez sırasında kullanılan kobalt (II) asetat tetrahidrat miktarı da incelenmiş (0.5g,1g,1.5gve2g) ve en uygun miktar 2g olarak belirlenmiştir. Oluşan katı farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (250,350,450,550,650, 750°C) ve farklı sürelerde (10dk,15dk,30dk,60dk) hava ortamında kalsine edilmiştir. Oluşan katı malzeme için optimum kalsinasyon sıcaklığı 350°C ve oluşan katı malzemenin optimum kalsinasyon süresi 15dk seçilmiştir. Kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sorası elde edilen malzemelerin FTIR veXRD analizleri yapılarak kimyasal ve kristal yapıları incelenmiştir, SEM analizi ile morfolojik yapıdaki değişimler incelenmiştir. Bundan başka farklı sıcaklıklarda kalsine edilen malzemelerin DRS analizleri de yapılarak kalsinasyon sıcaklığının band aralığı enerjisine etlisi de incelenmiştir. Ayrıca ekstraktın ve kalsinasyon öncesi elde edilen katının FTIR, UV-vis. Absorpsiyon analizleri yapılarak nanopartikül oluşumu için bir mekanizma önerilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Nanomalzemelerin manyetik özelliklerinin, parçacıklarının şekline ve boyutlarına, kristaliniteye, mıknatıslanma yönüne vb. güçlü bir şekilde bağlı olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada ilk kez ay çekirdeği ekstraktı kullanılarak yeşil sentez yöntemi ile sentezlenen Co_3O_4 NP ;lerinin yüksek termal kararlılığa, düzgün boyut dağılımına, yüksek saflığa ve kristal yapıya sahip olduğu yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. Co_3O_4 nanoparçacıklarının yapısını belirlemek için X-ışını kırınım (X RD) modeli kullanıldı ve FTIR spektrumu ile doğrulandı. Spektrumları literatürde verilen spektrumlara göre değerlendirildiğinde sentezlenen kobalt oksitin Co_3O_4 yapısında olduğu belirlenmiştir. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri üretilen nanopartiküllerin boyut dağılımlarının homojen olduğunu

göstermejtedir. Co_3O_4 nanoparçacıklarının yüzey morfolojisi hakkındaki gerçek, elektron mikroskobu taranarak ortaya çıktı Sentezlenen nanopartiküllerin manyetik özellikleri VSM (Manyetik Histeresis Ölçümü) analizi ile incelenmiştir. VSM analizi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Nanopartikül üretimi sırasında kullanılan kalsinasyon sıcaklığı 550 °C' ın üzerine çıkarıldığında manyetik özelliğin giderek azaldığı, kalsinasyon sıcaklığı 750 °C olduğunda manyetik özelliğin kaybolduğu görülmüştür. Sentezlenen manyetik Co_3O_4 NP ;lerinin doygunluk magnetizasyon değeri 4, 30 emu/g olarak bulunmuştur. Bu değer literatürle kıyaslandığında oldukça yüksek bir manyetizasyon olarak değerlendirilebilir. Gözeneklilik ölçümü için BET spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları, N_2' nin fiziksel adsorpsiyon/ desorpsiyonu kullanılarak ölçülmüştür. Co_3O_4 nanopartiküllerinin BET (Yüzey Alanı Ölçümü) analizinden elde edilen sonuçlar ile yüzey alanı 14.8266 m^2/g , gözenek boyutu 7.13728 nm ve gözenek hacmi 0.025763 cm^3/g olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada geliştirilen yeşil sentez yöntemi; basit, ucuz ve büyük ölçekte uygulanabilmesi için uygun, ilave bir kimyasal kullanımı gerektirmeyen, çevreye duyarlı bir yöntemdir.

Anahtar Kelimeler: yeşil sentez, yeşil kimya, nanopartikül, manyetik nanopartikül

Kaynakça

Anuradha, C.T., Raji, P.2021. Citrus limon fruit juice-assisted biomimetic synthesis, characterization and antimicrobial activity of cobalt oxide (Co3O4) nanoparticles. Appl. Phys. A 127, 55. doi:10.1007/s00339-020-04209-7

Mohammadi S, Lashkari B, Khosravan A. 2021. Green synthesis of Co3O4 nanoparticles by using walnut green skin extract as a reducing agent by using response surface methodology. Surfaces and Interfaces. 23: 100970 doi: 10.1016/j.surfin.2021.100970

Raeisi, M., Alijani, H.Q.2021. Peydayesh, M. et al. Magnetic cobalt oxide nanosheets: green synthesis and in vitro cytotoxicity. Bioprocess Biosyst Eng 44, 1423–1432. doi: 10.1007/s00449-021-02518-6

Soltys, Liubov, Ostap Olkhovyy, Tetiana Tatarchuk, and Mu. Naushad. 2021. Green Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: Principles of Green Chemistry and Raw Materials. Magnetochemistry 7, 11: 145. doi: 10.3390/magnetochemistry7110145

S.S. Banifatemi, F. Davar, B. Aghabarari, Juan A. Segura, Francisco J. Alonso, Seyyed M. Ghoreishi,2021. Green synthesis of CoFe2O4 nanoparticles using olive leaf extract and characterization of their magnetic properties. Ceramics International. 47:1319198-19204 doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.267.

FONKSİYONEL LBL FİLMLERİN TUZ VE ÇÖZÜCÜLERE KARŞI UZUN SÜRELİ TABAKA DAYANIMLARININ VE VİSKOELASTİK ÖZELLİKLERİNİN QCM-D TEKNİĞİYLE İNCELENMESİ

Aleyna Nur Başey [1], Ayça Müftüler [1,*], Fehime Nur Akyel [1], Yasemin Genç [1], Sevgi Kemeç [2], Hacer Yeşim Cengiz [1], Göknur Dönmez [3] & Hüseyin Deligöz [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi
[3] Kimya Mü Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
ergn.ayca@gmail.com

Özet

Tabakalı kaplama (Layer by Layer-LbL) tekniği, yüzey modifikasyonu için kullanılan bir yöntem olup kontrol edilebilir kompozisyon ve kalınlıkta film/kaplamaların geliştirilmesi için önemli avantajlar sunmaktadır. LbL tabakaları, (i) elektrostatik olarak etkileşen bir polikatyon ve bir polianyon veya (ii) bir H-donör ve bir H-akseptörün alternatif adsorpsiyonu ile meydana gelmektedir. Endüstriyel uygulamalarda çok tabakalı LbL yapıların; kendini onarabilme yeteneği, seçici geçirgenlik ve kontrollü salınım gerçekleştirme gibi öne çıkan önemli avantajlarına rağmen farklı kimyasal ortamlarda ve dış uyaranlara karşı uzun süreli tabaka kararlılığının sağlanamaması, araştırılarak geliştirilmesi gereken bir konudur [1, 2]. Çok tabakalı filmlerde kararlılık, polielektrolit (PE) türü ve konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve harici tuz ilavesi gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir [3-6]. Bu nedenle, fonksiyonel çok tabakalı kaplamaların uzun süreli kararlılıklarının ve şişme özelliklerinin pH, tuz ilavesi ve iyonik kuvvet gibi faktörlere bağlı olarak incelenmesi, LbL filmlerin farklı alanlarda kullanımlarının realize edilmesi için önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, çok tabakalı fonksiyonel kaplamaların tuz çözeltilerine ve çeşitli çözücülere karşı uzun süreli kararlılıkları ile viskoelastik özelliklerinin PE türlerine, tabaka sayısına tuz konsantrasyonu ve maruz bırakma süresine bağlı olarak Kuvars Kristal Mikrobalans-Disipasyon (Q-CMD) tekniğiyle araştırılması amaçlanmıştır.

Problem Durumu

Dünya genelinde gelişen teknolojiye paralel olarak artan kullanım ihtiyaçların karşılanması için pek çok alanda olduğu gibi kimya ve mühendislik alanlarında da fonksiyonel malzemelerin tasarlanmasını gerekli kılmaktadır. Tabakalı kaplama (Layer-by-Layer, LbL) yöntemiyle ince filmlerin hazırlanması, kontrol edilebilir özellikleri, pratik ve ekonomik olması ve geniş bir uygulama alanı için tasarımların yapılabilmesi nedenleriyle dikkat çekmektedir. Çok tabakalı, LbL yöntemiyle oluşturulmuş filmlerin belirtildiği gibi birçok avantajı olsa da bu yapıların çok tabaka kararlılığı ve şişme özellikleri uyarıcılara bağlı olarak değişmektedir. Örneğin; çok tabakalı filmlere dışarıdan tuz eklenmesiyle tersinir bir reaksiyon gerçekleşebilmekte ve böylece başlangıçtaki bileşenlerine dönüşebilmektedir. Bu işlem,

aşağıdaki tersinir reaksiyonla gösterilen özellikle zıt yüklü polielektrolitler (PE) arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan mekanizmaya dayanmaktadır.

$P^+Cl^- + P^-Na^+ \rightleftharpoons P^+P^- + Tuz$

Söz konusu bu tersinir reaksiyon nedeniyle çoklu tabakaların uzun süreli kararlılıkları olumsuz anlamda etkilenirken, laboratuvar ve endüstriyel ölçekli uygulamalarda söz konusu bu tür film/kaplamaların kullanımının sınırlanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, LbL filmlerin iyonik güç, pH ve kimyasal yapıya bağlı olarak kimyasal kararlılıklarındaki ve şişme özelliklerindeki değişikliklerin incelenmesi önem taşımaktadır.

Bilgimiz dahilinde Kuvars Kristal Mikrobalans-Disipasyon (Q-CMD) tekniği kullanarak LbL kaplamalarının uzun süreli tuz ve çözücü karşı tabaka kararlılığının belirlenmesi ile ilgili literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle, çalışmada Kuvars Kristal Mikrobalans-Disipasyon (Q-CMD) tekniğiyle PE türlerine, tabaka sayısına, tuz konsantrasyonu ve maruz bırakma süresine bağlı olarak çok tabakalı fonksiyonel kaplamaların tuz çözeltilerine ve çeşitli çözücülere karşı uzun süreli kararlılıkları ile viskoelastik özelliklerinin değişimleri araştırılmıştır.

Yöntem

Çok tabakalı fonksiyonel ince filmlerin oluşturulmasında LbL tekniği kullanılmıştır. Bu kapsamda, çalışmada pozitif ve negatif yüklü PE olarak; poli(allilamin hidroklorür) (PAH) (15.000 g/mol), poli(stiren sülfonik asit sodyum tuzu) (PSS) (70.000 g/mol) ve poli(akrilik asit) (PAA) (450.000 g/mol) kullanılmıştır. Tuz olarak; yaygın kullanılan NaCl, $MgCl_2$ ve NaOCl (5%); çözücü olarak da metanol, etanol ve n-bütanol kullanılmıştır.

PE çözeltilerinin çoklu tabaka gelişimi ve çeşitli konsantrasyonlardaki tuz çözeltileri ve çözücülere karşı uzun süreli tabaka kararlılıkları QCM-D tekniği ile karakterize edilmiştir. Bu teknikte özel bir sensör üzerinde meydana gelen yükleme, önce frekans değişimi (Δf) olarak ölçülmüş olup ardından Sauerbrey denklemi ile yüzey alan başına biriken madde miktarı kantitatif olarak hesaplanmıştır. Çalışmalarda, negatif ve pozitif yüklü PE çözeltileri 0.01 M konsantrasyonda hazırlanmış ve pH ayarlamaları yapılmıştır. LbL filmler QCM-D altın sensör yüzeyinden polikatyon ve polianyon çözeltilerinin sıralı olarak geçirilmesi ile elektrostatik etkileşim sağlanarak 5 ve 10 çift tabakalı olacak biçimde biriktirilmiştir. Hazırlanan LbL filmler $(PAH/PSS)_n$ ve $(PAH/PAA)_n$ (n:5 ve 10) şeklinde gösterilmiştir. PE çözeltilerin tabaka gelişimi tamamlandığında 1-10 saat aralığında belirlenen tuz çözeltileri ve çözücüler, çoklu PE tabakaları üzerinden geçirilmiştir. Son olarak, tuz veya çözücü ile muamele edilmiş PE filmler saf su ile yıkanarak disipasyon ve frekans değişimlerine bağlı olarak tabaka kararlılıkları incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

LbL kendiliğinden bir araya gelen çoklu tabaka gelişimi QCM-D sonuçları ile takip edilmiş olup çok tabakalı PE yapısının QCM-D altın sensör üzerine oluşumu, adımlı bir frekans azalması ile gözlenmiştir.

Çalışmada hazırlanan LbL kaplamaların tabaka kararlılığı kullanılan PE türüne bağlı olarak değişmezken, tuz geçişi ve yıkama adımlarında adsorbe ve desorbe edilen miktarlarda bazı değişiklikler meydana gelmektedir. Bununla beraber, her PE çözeltisinin yüzeyde birikmesiyle artan viskoelastikiyeti temsil eden disipasyon değişimi (ΔD) artışı da tabaka sayısının artışına, tuz çözeltisinin iyonik şiddetine ve negatif yüklü PAA polielektolitinin kullanımına bağlı olarak gözlenmiştir. Çok tabakalı filmlerin tuz çözeltileri ve çeşitli çözücülere uzun süre maruz bırakılmasının ardından su ile yıkanması sonucunda yüzeye yeterince tutunmamış olan tuz ve çözücü moleküllerinin ortamdan uzaklaşması sağlanmıştır. Ayrıca hazırlanan LbL filmlerin tuz veya çözücüye maruz bırakılması sürecinde ve su ile yıkama işlemi sonrasında ΔD değerleri incelerek bu filmlerin şişme-büzülme davranışları hakkında bilgi elde edilmiştir. Buna göre; PAH-PSS'den hazırlanan filmlerin tuz çözeltisi ve polar çözücülere maruz bırakılması durumunda şişerek yüksek ΔD değerine ulaşıldığı, buna karşın su ile yıkama sonrası bu değerin başlangıç değerlerine döndüğü diğer bir ifade ile tamamen geri dönüşümlü olarak şişme-büzülme davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Buna karşın, PAH-PAA'den hazırlanan filmlerin ise tuz çözeltisi ve polar çözücülere maruz bırakılması durumunda şişerek oldukça yüksek ΔD değerine ulaşılsa bile şişme özelliğinin geri dönmesi konusunda farklı davranışlar gösterdiği hatta bazı örneklerde daha da yüksek ΔD değerine ulaşarak şişmeye devam ettiği gözlenmiştir. Polar çözücülerin LbL filmleri hızlı ve şiddetli bir şekilde şişirmesi yapısal olarak benzer olmalarından kaynaklanmakta olup uzun süreli temaslarda belirgin bir tabaka bozunmasının meydana gelmediği saptanmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçların çok tabakalı fonksiyonel filmlerin uzun süreli kimyasal ortamlarda da kullanılabilmesi hususunda literatüre ve endüstriyel uygulamalara katkı yapması beklenmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, 1002-A Hızlı Destek Programı kapsamında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 122M226 proje numarası ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: LbL (Layer-by-Layer), Tabaka kararlılığı, Şişme-Büzülme, QCM-D

Kaynakça

[1] S.H. Cho, S.R. White, P. V. Braun, Self-healing polymer coatings, Adv. Mater. 21 (2009) 645–649. https://doi.org/10.1002/adma.200802008.

[2] X. Wang, F. Liu, X. Zheng, J. Sun, Water-Enabled Self-Healing of Polyelectrolyte Multilayer Coatings, Angew. Chemie. 123 (2011) 11580–11583. https://doi.org/10.1002/ange.201105822.

[3] A. Ergün, E.H. Tümer, H.Y. Cengiz, H. Deligöz, Monitoring the Salt Stability of Layer-by-Layer Self-Assembled Films From Polyelectrolyte Blends by Quartz Crystal Microbalance-Dissipation and Their Ion Separation Performances, Polym. Eng. Sci. (2020) – 13. https://doi.org/10.1002/pen.25356.

[4] B. Lu, D. Luo, A. Zhao, H. Wang, Y. Zhao, M.F. Maitz, P. Yang, N. Huang, pH respon sive chitosan and hyaluronic acid layer by layer film for drug delivery applications, Prog. Org . Coatings. 135 (2019) 240–247. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.012.

[5] D. Yılmaz Aykut, Ö. Yolaçan, H. Deligöz, pH stimuli drug loading/release platforms from LbL single/blend films: QCM-D and in-vitro studies, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 602 (2020). https://doi.org/10.1016/j .colsurfa.2020.125113

[6]T. Gümüşoğlu, G.A. Ari, H. Deligöz, Investigation of salt addition and acid treatment effec ts on the transport properties of ionically cross-linked polyelectrolyte complex membranes based on chitosan and polyacrylic acid, J. Memb. S ci. 376 (2011) 25–34. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.040.

GELİŞTİRİLMİŞ ARAYÜZEY ÖZELLİKLERİNİN KARBON FİBER/PEEK KOMPOZİTLERİNDE MEKANİK DAVRANIŞLARA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Özge Kurt Pelen*, Hilal Çınar, Aslı Sezen & Hande Çelebi

Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
ozgekurtau@gmail.com

Özet

Polieter eter keton (PEEK), kristal yapılı bir termoplastik olup, yüksek sıcaklıklara ve kimyasallara dayanıklı bir mühendislik polimeridir. Düzenli moleküler dizilimi ve kimyasal yapısı bu polimeri kimyasal ve radyasyon hasarına karşı dirençli hale getirir. Biyouyumluluk özelliği ve toksik olmaması nedeniyle biyomedikal ve havacılık uygulamalarında metal veya seramik eşdeğerlerinin yerini almakta; geniş bir potansiyel kullanım sağlamaktadır. Ayrıca, PEEK üstün aşınma direnci, mükemmel işlenebilirlik, inert olması, korozyon direnci gibi pek çok olağanüstü özelliğe sahiptir. PEEK hafif ve kararlı bir polimer olması sebebiyle havacılık alanında sıklıkla kullanılmaktadır. Polimer matrisli kompozitler için karbon fiber takviyeleri 1960'larda ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle makine, havacılık, otomotiv endüstrilerinde geniş bir potansiyel uygulama yelpazesi için karbon fiber, yüksek özgül mukavemet ve sertlik, performans-ağırlık oranı, yüksek termal kararlılık, iletkenlik, kendinden yağlama ve korozyon direnci gibi mükemmel özelliklerinden dolayı kompozit malzeme kullanımında tercih edilmektedir. En önemlisi, karbon fiber kullanımı, yüksek mukavemet/ağırlık oranı nedeniyle ekipman veya araçların ağırlığını düşürmeye yardımcı olmaktadır [1, 2]. Bu çalışma kapsamında uçak kanatlarında kullanılmak üzere sıcak baskılı kalıplama yöntemiyle atık PEEK filmleri ve karbon kumaş (CF) ile katmanlı kompozitler oluşturulmuş, karakterizasyonları yapılmıştır. CF ve PEEK arasındaki arayüzey etkileşimini arttırmak için karbon kumaşlar meldrum asidi ve nitrik asitle modifiye edilmektedir.

Problem Durumu

Son yıllarda, mükemmel darbe tokluğuna sahip, tekrar işlenebilir ve geri dönüştürülebilir malzemelere karşı artan talep nedeniyle, sürekli karbon fiber takviyeli termoplastik kompozitler, geleneksel termoset kompozitlerin yerini almaktadır. Ancak termoplastik matrislerin, uzun ve inert zincirlerinin karbon fiberler ile herhangi bir kimyasal bağ oluşturması çok zordur. Karbon fiberin düşük yüzey enerjisi, zayıf bir arayüz oluşturmakta ve kompozitlerin mekanik performansı üzerinde olumsuz etkiler göstermektedir [3]. Bu problem, sürekli fiber takviyeli termoplastik kompozitlerin arayüzey bağlanmasını geliştirmek için yeni metotların geliştirilmesini gerektirmektedir [4]. Bu sebeple çalışmalar, fiber/matris arayüzündeki fizikokimyasal etkileşimi araştırmaya ve anlamaya odaklanmıştır. Güçlü arayüzey etkileşimi için, katmanlı kompozitin ara tabakalarında van der Waals ve hidrojen bağlarının oluşması gereklidir. Ayrıca fiber/matris ara yüzey yapışma enerjisi, matrisin kohezyon enerjisinden daha yüksek olmalıdır. CF yapısındaki modifikasyonlar, yüksek performanslı polimer kompozitlerin mekanik

özelliklerini iyileştirmede büyük bir etmendir [3]. CF modifikasyon işlemleri kimyasal modifikasyon (asit veya elektrokimyasal), plazma, nano parçacık, karbon nanotüp veya farklı bir polimer ile kaplama olarak özetlenebilir [5]. Asidik modifikasyon, fiber-matris kenetlenmesini gerçekleştirmek için fiber yüzeyini aşındıran ve/veya delikler oluşturan bir yöntemdir [1]. Bu çalışmada CF/PEEK kompozitlerinin arayüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için CF farklı kimyasal ve parametreler denenerek modifiye edilmiştir.

Yöntem

Karbon kumaşın yüzeyindeki kirlilikleri gidermek amacıyla önce asetonla yüzeyi temizlenmiştir. Oda sıcaklığında aseton içerisinde 24 saat bekletilen karbon kumaşlar etüvde kurutulmuştur. Karbon yüzeyinde hidroksil ve karboksil bağları oluşturmak amacıyla Meldrum asidi ve nitrik asit ile işlem görmüştür. Karbon kumaşlar hazırlanan Meldrum asidi/etanol çözeltisinde 2 ve 3 saat bekletilmiştir. Ardından numunelerin bir kısmı asetonda bekletilerek etüvde kurutulmuş, bir kısmı saf suyla yıkanarak etüvde kurutulmuştur. Nitrik asitle modifiye işlemleri geri soğutuculu sistemde 110ºC'de gerçekleştirilmiştir. Ardından saf suyla yıkanan kumaşlar etüvde kurutulmuştur. Bir diğer parametre olarak nitrik asitle modifiye edilmiş karbon kumaşlar, peşinden Meldrum asidi ile de modifiye edilmiştir.

Karbon kumaşların yüzey morfolojisi ZEISS SUPRA VP50 markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. EDX analizi ile karbon/oksijen oranları araştırılmıştır.

Modifiye edilmiş karbon kumaşların PEEK ile kompozitleri sıcak preste baskılı kalıplama yöntemiyle hazırlanmıştır. İki PEEK filmi arasına yerleştirilen karbon kumaş, 350°C sıcaklığa ayarlanmış sıcak prese yerleştirilmiştir, 10 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Ardından 50 bar basınç uygulanmış ve bu basınçta 5 dakika bekletilmiştir.

PEEK/CF kompozitlerinin çekme dayanımı, kopmada uzama ve Young Modülü değerleri Instron 5944 model çekme cihazı kullanılarak 5 mm/dk çekme hızıyla ISO 527-5A standartlarında ölçülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Modifiye edilmiş ve edilmemiş karbon kumaşların yüzeylerindeki değişimi görmek için SEM görüntüleri incelenmiştir. Modifiye edilmemiş karbon kumaş yüzeylerinde bazı bölgelerde kirlilikler olduğu tespit edilmiştir. Asetonda bekletilerek temizlenen karbon kumaşın yüzeyindeki kirliliklerin giderildiği görülmüştür. Kirliliklerin giderildiği karbon fiber yüzeyleri daha pürüzsüz hale gelmiştir ve kumaşlar sonraki aşamalar için hazır hale gelmiştir. Meldrum asidi ile 2 saat ve 3 saat modifiye edilen karbon kumaşın yüzeyinde PEEK'in tutunmasını kolaylaştıracak pürüzler oluşmuştur. Nitrik asitle ve nitrik asit + Meldrum asidi ile modifiye edilen karbon kumaşın yüzeyinde yine tutunmayı kolaylaştıracak uzunlamasına oluklar ortaya çıkmıştır [6]. SEM analizine ek olarak EDX analizi ile karbon kumaşların karbon/oksijen oranları incelenmiştir. Modifiye işlemlerinde karbon/oksijen oranının azaldığı, yani oksijen gruplarının bağlandığı tespit edilmiştir, böylece kimyasal modifikasyonun başarı ile gerçekleştiği anlaşılmıştır. Meldrum asidiyle 3 saat modifiye edilen karbon

kumaşın oksijen/karbon (O/C) oranı 2 saat modifiye edilen karbon kumaşa göre daha yüksek O/C oranına sahip olduğu için 3 saat modifikasyon süresinin ideal olduğu anlaşılmıştır. Devamında yapılan suyla yıkama işleminde asetonda bekletme işlemine göre daha yüksek O/C oranı olduğu tespit edilmiştir. Nitrik asit ve Meldrum asidi ile peşpeşe modifiye edilmiş karbon kumaşların da O/C oranında da artış olmuştur.

Modifiye edilmemiş ve farklı parametrelerle modifiye edilmiş karbon kumaşlar ve PEEK filmleri kullanılarak baskılı kalıplama yöntemiyle PEEK/CF kompozitleri elde edilmiştir. Çekme dayanımlarını ölçmek üzere kompozitler dog-bone şeklinde kesilmiştir.

PEEK/CF kompozitlerinin çekme testi sonucunda modifiye işleminin karbon fiber ve polimer arasındaki etkileşimi arttırarak kompozitlerin çekme dayanımını arttırması beklenmektedir. Çalışmanın bundan sonraki aşamasında mekanik özelliklerin ölçümü gerçekleştirilecektir. Böylece arayüzey özelliklerinin karbon fiber/PEEK kompozitlerinin mekanik davranışlarına etkisi incelenecektir.

Anahtar Kelimeler: Kompozit; PEEK; karbon kumaş; havacılık

Kaynakça

[1] Sharma, M., Gao, S., Mäder, E., Sharma, H., Wei, L. Y., & Bijwe, J. (2014). Carbon fiber surfaces and composite interphases. *Composites Science and Technology*, *102*, 35-50.

[2] Yang, S., He, Y., & Leng, J. (2020). Recent Progresson Poly (ether ether ketone) and Its Composites for Biomedical, Machinery, Energy and Aerospace Applications. *Journal of Harbin Institute of Technology (New Series)*, *27*(3).

[3] Lyu, H., Jiang, N., Li, Y., Lee, H., & Zhang, D. (2021). Enhanced interfacial and mechanical properties of carbon fiber/PEEK composites by hydroxylated PEEK and carbon nanotubes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *145*, 106364.

[4] Chen, J., Wang, K., & Zhao, Y. (2018). Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface. *Composites Science and Technology*, *154*, 175-186.

[5] Tiwari, S., & Bijwe, J. J. P. T. (2014). Surface treatment of carbon fibers-a review. *Procedia Technology*, *14*, 505-512.

[6] Qiu, J., Li, J., Yuan, Z., Zeng, H., & Chen, X. (2018). Surface modification of carbon fibres for interface improvement in textile composites. *Applied Composite Materials*, *25*, 853-860.

BOYA KATKILI POLİMER FİLMLERİN ÜRETİMİ

Deniz Uygunöz*, Bilgesu Kaymak Sezer, Melike Öz,

Enis Muhammet Gül & Emek Möröydor Derun

Kimya Mühendisliği Yıldız Teknik Üniversitesi
duygunoz@yildiz.edu.tr

Özet

Yeni nesil malzemelerin üretiminde polimerik malzemelerin kombinasyonunun orijinal polimerlerle karşılaştırıldığında iyi fiziksel özelliklere sahip bir ürün verebilme potansiyelinden dolayı tercih edildiği bilinmektedir [1]. Polivinil alkol (PVA), mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, yüksek esneklik ile karakterize edilen temel polimerlerdendir [2]. Ayrıca mekanik ve kimyasal dayanım, su ve diğer solventlerde çözünürlük, ısıl kararlılık, dielektrik dayanım, toksik olmama gibi üstün özelliği birçok katkı maddesi için ana malzeme olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır [1]. Polimerlere küçük miktarlarda bazı boyaların eklenmesi, birçok tıbbi, bilimsel ve endüstriyel uygulamaya sahip yeni bir malzeme türü sunmaktadır. Literatür çalışmalarında bu amaçlarla polivinil alkol (PVA), polietilen glikol (PEG), poliviniliden florür (PVDF) ve polimetil metakrilat (PMMA) gibi çeşitli polimerler ana matris olarak kullanılırken, katkı boyaları olarak malachite yeşili, eosin Y, kırmızı perilen gibi boyar maddeler eklendiği görülmektedir [1-4]. Polimerik filmler üretmek amacıyla dökme film ekstrüzyonu, üflemeli kalıplama, çift kabarcıklı işleme, çözelti dökümü, sıkıştırma kalıplama ve vakumlu termoform gibi yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır [5]. Bu çalışmada, polivinil alkol (PVA) matrisine, Congo Kırmızısı (CR) ve Rhodamine B (RhB) boyar maddeleri katkılanarak, çözelti döküm yöntemi boya katkılı polimer filmler üretilmiştir. PVA matrisi sabit tutulup, boyar maddeler (CR ve RhB) ayrı ayrı ve farklı oranlarda katkılanarak boya çeşidinin ve miktarının etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

Problem Durumu

Polimerik filmlerin mukavemet, esneklik, bariyer özellikleri, şeffaflık ve biyouyumluluk gibi çeşitli özellikler sağlama yeteneği, havacılık, kimya, gıda paketleme, enerji, medikal, otomotiv, elektronik ve optik gibi çok çeşitli alanlarda uygulamalar sunmaktadır [1]. Sensörler, ışık yayan diyotlar, güneş pilleri, sınırlayıcılar ve optoelektronik cihazlar gibi fotonik cihazlardaki geniş uygulama yelpazesi nedeniyle organik malzemelerin optik özelliklerine olan ilgi artmıştır. Organik boyalar, mükemmel optik özelliklerinden dolayı fotonik cihazlar için umut verici malzemelerdir [6]. Farklı boya-polimer filmlerinin üretimi ve optimum özelliğe sahip kompozit filmin belirlenebilmesi, ileri uygulamalar için önem arz etmektedir. Bu kapsamda, optimum boya-polimer filminin üretilmesi amacıyla, değişen miktarlarda iki farklı boyar madde, PVA polimer matrisi ile katkılanıp, hem boyar madde türünün hem de boya miktarının etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Saf PVA filmi ve boya katkılı PVA filmleri, basit ve düşük maliyetli bir yöntem olan çözelti döküm tekniği ile hazırlanmıştır. Boya katkılı polimer

film sentezi için, çözelti dökme yoluyla film oluşturma kolaylığı ve yeteneğinden dolayı ana matris olarak PVA polimeri seçilmiştir. Boyar madde olarak Congo Kırmızısı ve Rhodamine B kullanılmıştır.

Yöntem

Poli (vinil alkol) (PVA) [–CH2CH(OH)-]n molekül ağırlığı (125.000) saf PVA çözeltilerinin hazırlanması için kullanılmıştır. Saf PVA film (boya katkısız) çözelti döküm tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. PVA'nın, 85°C ve 750 rpm'de çalıştırılan manyetik karıştırıcıda distile suda 4 saat boyunca karıştırılmasıyla saf PVA çözeltisi elde edilmiştir. PVA çözeltisi, gereksiz kalıntıların giderilmesi için 24 saat bekletilmiştir. Oldukça şeffaf ve homojen PVA çözeltisinden film üretimi için 25 mL çözelti petri kabına dökülüp, 40°C'deki etüvde 24 saat kurutulmuştur.

Şekil 1. Saf PVA filmi.

Boya katkılı PVA filmlerin sentezi için Congo Kırmızısı (CR) ve Rhodamine B (RhB) isimli boyar maddeler kullanılmıştır. Her bir boyadan belirlenen miktarlarda tartılmış ve 15 mL distile suda oda sıcaklığında 500 rpm'de çalışan manyetik karıştırıcıda 1 saat çözünmesi sağlanmıştır. Hazırlanan boya çözeltileri 25 mL saf PVA çözeltisi ile oda sıcaklığında, 500 rpm'de çalışan manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. Boya katkılı PVA çözeltileri, petri kaplarına dökülmüştür ve 40°C'deki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Bu işlem, boya konsantrasyonunun etkisinin karşılaştırılması amacıyla, dört farklı Congo-Red ve Rhodamine B miktarı için tekrarlanmıştır.

Şekil 2. Farklı CR konsantrasyonlarındaki CR-PVA filmleri.

Şekil 3. Farklı RhB konsantrasyonlarındaki RhB-PVA filmleri.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Gelişen teknoloji ve sanayi uygulamalarıyla beraber malzeme bilimlerine verilen önem artmıştır. Sınırlı hammadde olması sebebiyle madde özelliklerinde iyileştirme iktisadi ve teknik açıdan ihtiyaç haline gelmiştir. Böylece bileşen özelliklerinin kombinasyonu sayesinde yeni yapılanmış malzemeler bu ihtiyacı karşılamak için kullanılmaktadır. Bu ihtiyacın bir sonucu olarak kompozit malzemeler özellikle mühendislik uygulamalarında önem kazanmıştır. Bu çalışmada ihtiyaçlara yönelik olarak; polimer sentezi, polimerin boya ile katkılanarak sentezi, sentezlenen polimerlerin karakterizasyon analizlerinin yapılması hedeflenmiştir. Bu amaca yönelik yapılan çalışmalarda polimer olarak polivinil alkol (PVA) kullanılması uygun görülmüştür. PVA'nın iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması, esnek yapıda olması, boyalar için uygun matrisi oluşturması gibi özelliklerinin bilinmesi, filmlerin karakterizasyon analizlerinde (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi (UV-Vis), X Işını Difraktometresi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri) yüksek esneklik, boya-polimer etkileşiminin sağlanmış olması ile doğrulanması beklenmektedir. Boya katkılanarak hazırlanan polimer filmlerin, moleküller arası etkileşimleri hem polimerlerin hem de boyanın moleküler yapısına bağlıdır. Literatürde boya-polimer film üretimi çalışmalarının çoğunlukla optik özelliklerin geliştirilmesi ve lazer uygulamaları amacıyla yapıldığı görülmektedir. Üretilen boya katkılı polimer filmlerin karakterizasyon testlerinin sonucunda, foto fiziksel özelliklerin geliştirilmiş olması beklenmektedir. Böylece kullanılan boya molekülleri ile daha renkli ve fonksiyonel olan polimer ortamları boyanın da dış çevre şartlarından olumsuz etkilenmesini önlemiş olmalıdır. Boya katkılı polimer filmlerin spektrumları, yüksek yoğunluklu veri depolama, holografik görüntü depolama ve hatta beş boyutlu görüntü depolama (üç uzamsal boyut, frekans ve elektrik alanı) için fırsat sağlayacak şekilde oluşturulmalıdır. Üretilen boya katkılı polimer filmlerin karakteristik özelliklerinin değişimi saf polimer filmi ile kıyaslanarak boyar maddenin etkisi tespit edilecektir. Hedeflenen iyileştirme sağlanması ve optimum boya-polimer filmin belirlenmesi durumunda, üretilen filmin ileri uygulamaları için çeşitli testleri ve çalışmaları yapılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Boya, çözelti döküm yöntemi, film, polimer

Kaynakça

[1] Alibwaini, Y.A., Hemeda, O.M., El-Shater, R., Sharshar, T., Ashour, A.H., Ajlouni, A.W. & Henaish, A.M.A., 2021. Synthesis, characterizations, optical and photoluminescence properties of

polymer blend PVA/PEG films doped eosin Y (EY) dye. Optical Materials. 111, 110600. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110600.

[2] Alrowaili, Z.A., Ezzeldien, M., Mohammed, M.I., & Yahia, I.S., 2020. Design of a low-cost laser CUT-OFF filters using carmine dye-doped PVA polymeric composite films. Results in Physics, 18, 103203. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103203.

[3] Ismail, A.M., & Nasr, R.A., 2022. Structural characterization of PVDF/PVA polymer blend film doped with different concentration of NiO NPs for photocatalytic degradation of malachite green dye under visible light. Journal of Applied Polymer Science, 139(13), 51847. https://doi.org/10.1002/app.51847.

[4] El-Bashir, S.M., AlSalhi, M.S., Al-Faifi, F., & Alenazi, W.K., 2019. Spectral properties of PMMA films doped by perylene dyestuffs for photoselective greenhouse cladding applications. Polymers, 11(3), 494. https://doi.org/10.3390/polym11030494.

[5] S. Arıcan, Biyouyumlu Polimer Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2019.

[6] I.A.D.H.A. Al-Saidi, & F. Sadik. Synthesis and investigation of phenol red dye doped polymer films, Advances in Materials Physics and Chemistry, 6 (2016) 120-128. https://doi.org/10.4236/ampc.2016.65013.

MİKRO VE SUPER-MİKROVASKULER ANASTOMOZLARDA KULLANILABILEN PEKTİN TEMELLİ ENJEKTE EDİLEBİLİR HİDROJEL

Banu Kocaağa [1,*], Bora Irem Yıldırım [2] & F. Seniha Güner [1]

[1] Kimya Mühendisliği İstanbul Teknik Üniversitesi
[2] Kimya Teknolojisi İstanbul Teknik Üniversitesi
kocaagabanu@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, süper mikro (1 mm altı damarlar) ve mikrocerrahi süturlu anastomozlarda kullanılmak üzere, lidokain salımı yapabilen üç boyutlu pektin temelli bir hidrojel geliştirilmiştir. Doğal kaynaklarımızdan olan pektin polimeri, biyo-uyumluluğu, enjekte edilebilir formda hazırlanabilmesi, kendini iyileştirme özelliği gösterebilmesi ve düşük maliyetli olması nedeniyle seçilmiştir. Lidokain, cerrahi işlemlerde yaygın olarak kullanılan ve vazedilatasyon özelliğine sahip bir lokal anesteziktir. Çalışma kapsamında enjekte edilebilir formda hazırlanan lidokain yüklü pektin hidrojeli, Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edildikten sonra lidokain salım profili belirlenmiş, ardından detaylı reolojik analiz ile cerrahi operasyon ortamına uygunluğu araştırılmıştır.

Sonuç olarak, (i) enjekte edilebilir formda, (ii) cerrahi operasyon süresince gerekli miktarda lidokain salımı yapabilen, (iii) operasyon ekibinin rahat çalışmasını sağlayacak şekilde kendini iyileştirme özelliği ve uygun optik geçirgenliğine sahip, (iv) operasyon aletlerinin ve süturün içerisinde rahatça hareket etmesini sağlayabilecek düşük yapışkanlık özelliğinde ve (v) operasyon bitiminde kendiliğinden dekompoze olarak kan akımına karışabilen düşük maliyetli bir hidrojel geliştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, geliştirilen hidrojelin dünyada en sık kullanılan mikro dikişlerde, mikro cerrahi uygulamasının bilinen birçok dezavantajını ortadan kaldıran veya azaltan hem arter hem de özellikle venlerde uygulanabilen, sadece anastomoz işlemine değil çevresel etkenlere de çözüm bulabilen, akıllı ilaç salımı yapabilen bir malzeme olduğunu göstermektedir.

Problem Durumu

Klasik mikrocerrahi 1-2 mm çapında damarların mikro dikişlerle optik büyütme altında birbirlerine dikilmesi işlemidir. Bu işlem teknik olarak oldukça zor ve zaman alıcıdır. Anastomoz (iki damarın birbirine bağlanması) başarısızlığın en sık nedenleri; küçük ve dar olan damar duvarlarının birbirine yapışma eğilimi nedeniyle dikişlerin doğru yerlere yerleştirilememesi ve damar iç zarı hasarıdır. Damar anastomozu gerektiren cerrahi uygulamalarda ameliyatın başarısı anastomozun açık kalmasına bağlı olmaktadır [1]. Bunun yanısıra tam olarak nedeni bilinmese de tüm mikro cerrahi prosedürlerde yaklaşık %5-10 sıklığında damarların spazmı (büzüşmesi) görülmektedir [2]. Vasospazmı önlemek için

genellikle spazm çözücü lokal %1 lidokain ve/veya papaverin içerikli sıvılar belli aralıklarda damar çevresine ve üzerine enjekte edilmektedir [2]. Damar anastomozu sırasında kullanılan özel dikişin serbest ucu düğümleme esnasında dokulara yapışabildiği gibi doku sıvıları veya yıkama sıvıları yeri çok hızla değişebilmekte; batma, gömülme gibi zaman kaybettirici durumlar meydana gelebilmektedir. Bu alanda poloxamer 407 ile yapılmış çalışmalar bulunmaktadır [3,4]. Smith ve ark. ise 3 basamakta sentezlenen peptid bazlı bir hidrojel geliştirmişlerdir [5]. Ancak karmaşık ve yüksek maliyetle hazırlanan bu sistemde akılllı ilaç salımı gerçekleştirilememiş ve hidrojelin bozunması UV fotolizis ile sağlanabilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada, süper mikro (1 mm altı damarlar) ve mikrocerrahi süturlu anastomozlarda kullanılmak üzere akıllı lidokain salımı yapabilen, düşük maliyetli, cerrahi operasyon bitiminde kendiliğinden bozunan pektin temelli hidrojel matris geliştirilmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada geliştirilen enjekte edilebilir pektin hidrojel, matrikse difüzyon mekanizması temel alınarak; Ca2+ iyonlarının, pektin zincirlerindeki iyonize komşu karboksil gruplarıyla (-COO-) etkileşmesiyle çapraz bağlandığı 'iyonotropik jelleşme yöntemi' kullanılarak hazırlanmıştır [6].

FTIR ve SEM karakterizasyon metotları kullanılarak lidokain moleküllerinin pektin matriks içerisine dağıtıldığı belirlenmiştir.

Hidrojellerin in vitro lidokain salımı deneyleri pH 7.4 (TRIS ve/veya PBS tampon çözelti), izotonik ve pH 5.0 sitrat tampon çözelti ortamlarında LAMBDA 1050 UV spektrofotometre ile cerrahi operasyon süresi olan 30 dakika boyunca izlenmiştir.

Reolojik analizi çalışmalarında hidrojelin jelleşme noktası ve stabilitesi belirlendikten sonra, 5 ana kategori altında anostomoz operasyonlarına uygunluğu incelenmiştir:

i. Enjekte edilebilirliği gerinim taraması analizi izlenmiştir.
ii. Başlangıç stabilite, şırıngadan taşınım, kendini iyileştirme özelliği ve bu işlemlerin ardından stabilitesi, birbiri ile bağlantılı 3 adımlı bir reolojik analiz tasarlanarak araştırılmıştır. Bu 3 adımlı analiz, zaman taraması, 3 adımlı tiksotropik analiz ve ardından ikinci bir zaman taraması aşamalarından oluşmaktadır.
iii. Hidrojelin cerrahi operasyon sonrasında kendiliğinden degredasyonu 3 adımlı 30 dakika süreli bir zaman taraması ve frekans taraması analizleri ile belirlenmiştir.
iv. Uzun süreli dayanımı sürünme-geri kazanım ile incelenmiştir.
v. Cerrahi operasyon ekipmanları ve çevre dokulara düşük yapışkanlık özelliği ise reolojik yapışkanlık testi ile tayin edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada elde edilen pektin temelli hidrojel matris, sadece intravasküler değil, perivasküler ortamı da kapsayacak şekilde tüm ortama enjeksiyon olarak uygulanabilmekte ve uygulama ardından hidrojel içerisinde yüklü halde bulunan lidokainin (vazodilatör) kontrollü salımı sonucunda mikrodamarların vasospazma bağlı olarak büzüşmesi engellenmektedir.

Pektin temelli enjekte edilebilir hidrojel, iyonotropik jelleşme metodu ile CaCl2 çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Ancak pektin zincirleri Ca2+ iyonları ile çok hızlı bir şekilde dış jelleşme yaptıkları için bu esnada hidrojel üst yüzeyinde cerrahi operasyon ekipmanlarının ve süturun kolaylıkla hareket etmesini engelleyen bir dış kabuk oluşmaktadır. Bu kabuk oluşumunu engellemek amacıyla, $CaCl_2$ çözeltisi seyreltik düşük metoksi pektin çözeltisi içine hapsedilerek bir çapraz bağlama çözeltisi (ÇB) hazırlanmıştır. Bildiğimiz kadarıyla literatürde ilk defa kullanılan bu yöntem ile, hem Ca^{2+} iyonlarının pektin zincirleri üstündeki COO^- ile etkileşim hızı yavaşlatılmış ve böylece cerrahi ortam için istenmeyen hidrojel kabuğunun oluşumu engellenmiş, hem de düşük viskoziteli CaCl2 çözeltisinin üzerine yüksek viskoziteli pektin çözeltisi eklendiğinde cerrahi ortam içinde akarak çevre dokularla etkileşime girme olasılığı ortadan kaldırılmıştır.

Hidrojelin reolojik gerinim taraması analizinde, akma noktasına düşük kayma basıncı ve gerinimi ile ulaştığı, osilasyon analizinde ise frekansa bağlı kompleks viskozitesinin frekans artışı ile azaldığı belirlenmiştir. Bu verilerden hidrojelin 'enjekte edilebilir' özelliğe sahip olduğu ispatlanmıştır. %0.2 gerinim altında uygulanan 15 dakikalık bir zaman taraması analizinde hidrojelin katı-benzeri ve yüksek oranda stabil bir yapıya sahip olduğu, hemen ardından uygulanan 3 adımlı zamana bağlı tiksotropik gerinim analiz sonucunda ise, depolama modülü (G') değerinin tamamını koruyarak %100 oranında kendini iyileştime özelliği gösterebildiği; bu şekilde aynı zamanda optik geçirgenliğinin de yüksek olacağı belirlenmiştir. İkinci zaman taraması analizinde ise G' değerinin düşmeye başlaması ile, belirli bir süre geçtikten sonra hidrojelin degredasyon eğiliminde olduğu görülmüştür. Hidrojel, cerrahi operasyon ortamını taklit eden ortam altında 30 dakika bekletildikten sonra degredasyon için planlanan reoloji deneylerine tabii tutulmuş ve katı benzeri yapıdan sıvı benzeri yapıya döndüğü, yani kendiliğinden degrade olduğu belirlenmiştir.

Anostomoz operasyonları için çok önemli bir özellik olan 'düşük yapışkanlık' değerini, reometre kullanılarak yapışkanlık (tack) analizi ile belirlenen 0.94 N'luk çok düşük bir yapışkanlık enerjisi ile sağladığı ispatlanmıştır.

Sonuç olarak elde edilen makroskopik ve reolojik veriler ışığında, geliştirilen hidrojelin; (i) operasyon süresi boyunca gereken miktarda lidokain salımı yapabildiği, (ii) jel-sol geçişi sağlayabildiği, (iii) enjektörden akmasını ve yüksek optik geçirgenliğe sahip olmasını sağlayan kayma-incelmesi ve kendini iyileştirme özelliklerine sahip olduğu, (iv) cerrahi operasyon ekipmanları ve çevre dokulara minimal oranda yapıştığı, ve (v) 30 dakikalık bir cerrahi operasyon sonucunda kendiliğinden dekompoze olarak kan akımına karıştığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anostomoz, Hidrojel, Pektin, Enjekte Edilebilirlik, Kendini İyileştirme

Kaynakça

1. Bauer, F., Fichter, A. M., Loeffelbein, D. J., Wolff, K., Schütz, K., & Mücke, T. Microvascular-anastomosis using modified micro-stents: A pilot in vivo study. J.of Cranio-Maxillofacial Surgery, 43(2), 204-207-(2015).

2. Vargas, Christina R. M.D.; Iorio, Matthew L. M.D.; Lee, Bernard T. M.D., M.B.A., M.P.H.. A Systematic Review of Topical Vasodilators for the Treatment of Intraoperative Vasospasm in Reconstructive Microsurgery. Plastic-and-Reconstructive Surgery 136(2):p 411-422-(2015).
3. Chang, E., Galvez, M., Glotzbach, J. *et al.* Vascular anastomosis using controlled phase transitions in poloxamer gels. *Nat Med* **17**, 1147–1152-(2011)
4. Davis, Christopher R. M.R.C.S.; Rappleye, C. Travis M.S.; Than, Peter A. M.D.; Rodrigues, Melanie Ph.D.; Findlay, Michael W. Ph.D.; Bishop, Sarah N. M.D.; Whitmore, Arnetha J. B.A.; Maan, Zeshaan N. M.R.C.S.; McGoldrick, Rory B. F.R.C.S.; Grobbelaar, Adriaan O. F.R.C.S.; Gurtner, Geoffrey C. M.D.. Sutureless Microsurgical Anastomosis Using an-Optimized Thermoreversible Intravascular Poloxamer Stent. Plastic and Reconstructive Surgery 137(2):p 546-556-(2016).
5. Smith, D., Brat, G., Medina, S. *et al.* A-multiphase transitioning peptide hydrogel for suturing ultrasmall vessels. *Nature Nanotech* **11**, 95–102-(2016).
6. Kocaaga B., Kurkcuoglu O., Tatlier M., Batirel S., Guner F.S., Low-methoxyl pectin–zeolite hydrogels controlling drug release promote in vitro wound healing, J. Appl. Polym. Sci. 136, 47640-(2019).

YENİ NESİL NANOPARÇACIKLAR İLE UYUMLAŞTIRILMIŞ PA6/TPE HARMANLARININ TEKRARLI EKSTRÜZYON SONRASI MEKANİK, REOLOJİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Rumeysa Yıldırım [1,*], Güralp Özkoç [2], Olcay Mert [3] & Mehmet Kodal [4]

[1] Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kocaeli Üniversitesi
[2] Kimya İstinye Üniversitesi
[3] Kimya Kocaeli Üniversitesi
[4] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi
yildirimmrumeysa@gmail.com

Özet

Poliamit 6 (PA6); yüksek mukavemet ve yüksek termal kararlılık gibi özellikleriyle en sık kullanılan mühendislik termoplastiklerinden biridir. Bununla birlikte, çentik hassasiyeti PA6'nın uygulama alanını kısıtlamaktadır. PA6'nın tokluğunu iyileştirmenin en etkili yolu elastomerlerle karışımlarının hazırlanmasıdır [1]. Son yıllarda endüstriyel ve akademik alanda oldukça sık kullanılan termoplastik elastomerler (TPE); yüksek boyutsal kararlılık, yüksek darbe dayanımı ve yüksek elastikiyet gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Ancak TPE'lerin en dikkat çekici özellikleri geri dönüştürülebilir olmalarıdır [2,3]. Polimer harmanlarında istenen özelliklere ulaşılabilmesi için karışımı oluşturan polimerlerin arayüzey yapışmasının arttırılması ve kararlı faz morfolojisine ulaşılması gerekmektedir. Son dönemlerde, polimer karışımlarının reaktif uyumlaştırılması amacıyla bir organik/inorganik hibrit nanotanecik olan polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS) nanoparçacıkları konvansiyonel nanotaneciklere alternatif olarak ön plana çıkmaktadırlar.

Bu çalışmada literatürde ilk defa POSS nanoparçacıkları ile uyumlaştırılmış PA6/TPE karışımlarının tekrarlı ekstrüzyon sonrasındaki özellikleri incelenmiştir. Karışımlar eriyik harmanlama yöntemiyle laboratuvar ölçekli mikro-harmanlayıcıda hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar, daha sonrasında granülatör ile granül haline getirilmiş ve bu işlem dört kez tekrarlanmıştır. Her bir tekrarlı işleme sonrasında karışımlar laboratuvar ölçekli mikro-enjeksiyon kalıplama cihazıyla kalıplanarak standart test örnekleri üretilmiştir. Her bir tekrarlı ekstrüzyon basamağından sonra üretilen karışımların kimyasal yapıları, mekanik, reolojik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

Problem Durumu

Son yıllarda, dünya çapında gerçekleşen hızlı nüfus artışıyla doğru orantılı olarak insanların tüketim ihtiyacı oldukça hızlı bir şekilde artış göstermiştir. Günlük hayatta ev aletleri, paketleme, elektronik, otomotiv gibi birçok alanda en sık kullandığımız malzemenin plastikler olması, plastik kullanımını ve dolayısıyla da plastik atık miktarının artmasını beraberinde getirmektedir. Polimerlerin oldukça geniş bir uygulama alanının olması; kolay işlenebilirlik, düşük maliyet, hafiflik ve yüksek dayanıklılık gibi

özelliklerine dayanmaktadır. Ancak, toplumun büyük bir kısmının "al, kullan, at" prensibini benimsemesi nedeniyle, artan plastik tüketimiyle birlikte plastik atık miktarının da artması kaçınılmaz olmuştur. Plastiklerin tüm bu üstün özelliklerinin yanı sıra; petrol türevli polimerlerin doğada yok olma sürelerinin oldukça uzun olması, çevreye büyük ölçüde zarar vererek, polimerleri dünyadaki yaşam için bir tehdit haline getirmektedir. Bu sebeple de kullanıldıktan sonra atık haline gelen bu plastiklerin geri dönüşümü ve yeniden kazanılması oldukça önemli bir konudur [4]. Artan bu plastik kirliliği doğrultusunda, atılan plastiklerin yeniden kazanılarak tekrardan kullanılması ve geri dönüştürülmesi için farklı politikalar benimsenmiştir. Plastiklerin geri dönüşümleri, geri dönüşüm işlemi sonundaki nihai ürün türüne ve geri kazanılan ekonomik değer miktarına göre farklı gruplara ayrılabilmektedir. Mekanik geri dönüşüm, plastik atıkların geri dönüştürülmesi için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, polimerlerin sentezlenmesi aşamasında kullan petrol türevli kaynakların ve sentez için gerekli enerjinin daha az kullanılmasını sağlayarak aynı zamanda ekonomiye de fayda sağlamaktadır.

Tüm bunların yanı sıra, bilindiği üzere plastikler geri dönüşümleri esnasında uzun süreli ısıl işlemlere maruz kalmakta ve dolayısıyla orijinal ürüne kıyasla daha düşük özelliklere sahip ürünler üretilmektedir [5-8]. Bu durum, üretilen ürünün ömrünü azaltmakta birlikte çözülmesi gereken bir problem haline gelmektedir.

Tüm bu bilgiler ışığında, geri dönüşüm ile üretilen ürünün özelliklerinin orijinal ürün seviyesinde korunabilmesi ve hatta iyileştirilebilmesi oldukça önemli bir çalışma alanıdır.

Yöntem

Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında POSS içeren ve içermeyen PA6/TPE karışımları eriyik harmanlama yöntemiyle Xplore marka laboratuvar ölçekli bir mikro-harmanlayıcıda hazırlanmış ve ardından granülatör ile granül haline getirilmiştir. Her bir ekstrüzyon basamağından sonra üretilen granüller tekrardan mikro-harmanlayıcıya beslenerek eriyik hale getirilmiş ve Xplore marka laboratuvar ölçekli bir mikro-enjeksiyon kalıplama cihazı ile kalıplanarak standart test örnekleri elde edilmiştir.

Her bir tekrarlı ekstrüzyon basamağından sonra üretilen POSS ile uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış PA6-TPE karışımlarının özellikleri; Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri, reoloji analizleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve çekme testleri ile belirlenmiştir. FTIR analizleri, tekrarlı ekstrüzyon işlemlerinin PA6/TPE karışımlarının kimyasal yapıları üzerindeki etkilerinin tespit edilebilmesi amacıyla kullanılmıştır. Reoloji analizleriyle, tekrarlı olarak işlenen karışımların kompleks viskozite, depo ve kayıp modülü gibi reolojik özellikleri araştırılmıştır. SEM analizleri, tekrarlı işlemenin karışımların morfolojik özelliklerindeki etkilerinin anlaşılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çekme testleri ile POSS içeren ve içermeyen PA6/TPE karışımlarına tekrarlı ekstrüzyon işlemleri uygulanmasıyla birlikte çekme dayanımı, kopmada uzama ve Young modülü gibi mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Tekrarlı ekstrüzyon yöntemiyle üretilmiş uyumlaştırıcı içermeyen PA6/TPE karışımlarının FTIR analiz sonuçlarından, tekrarlı ekstrüzyon sayısının artmasıyla birlikte uzun süreli ısıl işleme maruz kalan PA6/TPE karışımlarının termooksidatif bozunmaya uğradığı ve zincir kesilme reaksiyonlarının meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu sebeple, PA6/TPE karışımlarına uygulanan tekrarlı ekstrüzyon işlemlerinin artmasıyla birlikte daha fazla sayıda düşük moleküler ağırlıklı zincirlerin oluşması, karışımların kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülü değerlerinin düşmesine sebebiyet vermiştir. SEM analiz sonuçlarından, tekrarlı işleme sayısının artışıyla zincir kesilme reaksiyonlarının meydana gelmesi sebebiyle dağılan fazın ortalama tanecik boyutunda artışlar meydana geldiği görülmüştür. Mekanik özelliklerin belirlenmesi için yapılan çekme analiz sonuçlarından ise karışımlara uygulanan tekrarlı ekstrüzyon işlemi sayısının artmasıyla birlikte mekanik özelliklerin düşüş gösterdiği tespit edilmiştir.

Üçlü epoksi grubu içeren TriEpPOSS nanoparçacıkları ile uyumlaştırılmış PA6/TPE karışımlarının tekrarlı ekstrüzyon sonrasındaki kimyasal yapıları incelendiğinde, uyumlaştırıcı içermeyen PA6/TPE karışımlarında olduğu gibi tekrarlı işlemeyle birlikte termooksidatif bozunmanın gerçekleştiği görülmüştür. Ancak, reoloji analiz sonuçları incelendiğinde oldukça ilgi çekici bir sonuçla karşılaşılmıştır. Tekrarlı ekstrüzyon sayısının artışıyla birlikte TriEpPOSS içeren karışımların kompleks viskozite değerlerinin tekrarlı işleme sayısıyla doğru orantılı olarak artış gösterdiği görülmüştür. Bu durum, TriEpPOSS'un yapısında bulunan epoksi gruplarının halka açılma reaksiyonlarıyla her bir işleme sonrasında PA6'nın karboksilik asit (-COOH), amit (-NHCO) ve amin (-NH2) fonksiyonel grupları ve/veya TPE'nin karboksilik asit (-COOH) ve hidroksil (-OH) fonksiyonel gruplarıyla tekrardan reaksiyona girerek arafazda önceden oluşmuş kopolimerlere ek olarak yeni aşı ve/veya blok kopolimerler oluşmasından kaynaklanmaktadır. SEM analiz sonuçları göz önüne alındığında, TriEpPOSS nanotaneciğinin kullanılmasıyla birlikte PA6 ve TPE arasındaki arayüzey etkileşiminin kayda değer bir şekilde arttırıldığı görülmüştür. Mekanik özellikler incelendiğinde ise TriEpPOSS içeren karışımlarda tekrarlı ekstrüzyon sayısının artışı ile mekanik özelliklerde iyileşme gözlemlenmiştir. Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, PA6/TPE karışımlarına ilave edilen TriEpPOSS nanotanecikleri sayesinde tekrarlı ekstrüzyonun malzeme üzerindeki negatif etkilerinin ortadan kaldırılarak tekrarlı geri dönüştürülebilirlik özelliklerinin iyileştiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: PA6, POSS, Tekrarlı Ekstrüzyon, TPE, Uyumlaştırma

Teşekkür: Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 120M718 numaralı proje ile desteklenmektedir.

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] Francis, R. (2016). Recycling of Polymers. Wiley.

[5] Crespo, J. E., Parres, F., Peydrõ, M. A., Navarro, R. (2013). Study of Rheological, Thermal, and Mechanical Behavior of Reprocessed Polyamide 6. Polymer Engineering and Science, 53(4), 679–688.

[6] Farias, N. C., Major, I., Devine, D., Brennan Fournet, M., Pezzoli, R., Farshbaf Taghinezhad, S., Hesabi, M. (2022). Multiple Recycling of a PLA/PHB Biopolymer Blend for Sustainable Packaging Applications: Rheology-Morphology, Thermal, and Mechanical Performance Analysis. Polymer Engineering & Science, 62(6), 1764–1774.

[7] 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 Tech., Complete (192–193), 532–538.

[8] Zembouai, I., Bruzaud, S., Kaci, M., Benhamida, A., Corre, Y. M., Grohens, Y. (2014). Mechanical Recycling of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Based Blends. Journal of Polymers and the Environment, 22(4), 449–459.

BSA İLE KAPLANMIŞ H-BN NANOPARTİKÜLLERİ: KANSER TEDAVİSİNDE POTANSİYEL BİR TAŞIYICI SİSTEM

Karya Akbıyıkoğulları [1,*], Ö. Zeynep Güner-Yılmaz [1], Hülya Yılmaz [2] & F. Seniha Güner [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
[2] Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (Sunum) Sabancı Üniversitesi
karyaakbiyik@gmail.com

Özet

Kanser tedavisinde, özellikle son yıllarda yenilikçi tedavi yöntemleri kullanılmaktadır [1,2]. İlaç taşıyıcı sistemler, geleneksel tedaviye alternatif olarak; kan dolaşımındaki bozulmaya karşı koruma, daha iyi ilaç çözünürlüğü, geliştirilmiş ilaç stabilitesi, hedefli ilaç taşınması, azaltılmış toksik yan etkiler, gelişmiş farmakokinetik ve farmodinamik ilaç özellikleri gibi bir dizi avantaj sunmaktadır [1,2]. Bu çalışmada, nanopartikül olarak Hegzagonal Bor Nitrür (h-BN), kaplama malzemesi olarak da Sığır Albümini (BSA) kullanılarak bir ilaç taşıyıcı sistem tasarlanmıştır. h-BN nanopartikülleri kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile sentezlenmiş ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Dinamik Işık Saçılımı (DLS), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) teknikleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Daha sonra, nanopartiküller BSA ile kaplanmıştır. h-BN:BSA kaplama deneyleri belirli oranlarda ve 2 farklı pH değeri seçilerek gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi sırasında alınan kinetik veriler, kaplama yüzdesinin zamana bağlı değişimini analiz etmek için kullanılmıştır. Bunun yanında, kaplı nanopartiküllere FT-IR, SEM karakterizasyonları ve hücre canlılığı testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm verilere göre, tasarlanan protein-nanopartikül sisteminin kanser tedavisi için umut verici olduğu ve hedefe yönelik önemli bir rol oynayacağı öngörülmektedir.

Problem Durumu

Son yıllarda pek çok çalışma yapılmasına ve olumlu sonuçlar elde edilmesine rağmen, birçok kanser türü hala ölümcül olmaya devam etmektedir [1]. Geleneksel tedavilerin dezavantajları arasında; zayıf biyoyararlanım, yüksek doz gereksinimi, olumsuz yan etkiler, düşük terapötik indeksleri, ilaç direncinin gelişmesi, spesifik olmayan hedefleme sayılabilir. Tedavi yöntemlerinin birçoğu tümörlü bölgeyi onarırken, aynı zamanda sağlıklı dokulara da zarar verdiği için tedavi süreci hem hasta hem de hasta yakınları açısından zorlaşmaktadır [1,2]. Ayrıca, kanser hücrelerinin kontrolsüz büyümeyi sağlayan kendi sinyal sistemlerinin olması ve kemoterapinin aralıklı dozlar halinde verilmesi yüzünden, bekleme döneminde kandaki ilaç seviyesi azaldığı için tümör hücrelerinin büyümesine yol açabilmektedir [3-4].

Kanser hastalarını iyileştirme ve hayatta kalma oranlarını artırma yollarından biri de hedefe yönelik ilaç taşıyıcı sistemlerinin geliştirilmesidir. Mevcut tedavi yöntemlerinde karşılaşılan sorunları gidermek

amacıyla, günümüzde alternatif yöntem olarak nanotaşıyıcı sistemlere duyulan ilgi büyük ölçüde artmıştır [1-5].

Son yıllarda en bilinen karbon bazlı nanotaşıyıcılardan grafen ve karbon nanotüplerin yanı sıra, bor ve azot atomlarını yapısında bulunduran ve grafenin yapısal analogu olan h-BN, toksik olmaması nedeniyle karbon temelli nano taşıyıcılara üstünlük sağlamakta ve ilaç taşıyıcı sistem olarak gelecek vaat etmektedir. Bununla birlikte küçük boyutları, yüksek yüzey alanı, yüksek mekanik ve kimyasal dayanıklılıkları, yüksek ilaç yükleme kapasiteleri ve pH'a bağlı ilaç salımı yapabilme özellikleri de hBN'leri üstün özellikli biyomalzemeler sınıfına taşımaktadır [4,5].

Bu çalışmada, h-BN nanopartiküllerinin dispersiyonunu arttırmak ve aynı zamanda kanser hücreleri reseptörlerine bağlanarak hedefli hale getirebilmek için bir protein olan BSA kullanılmıştır. Kanda en çok bulunan plazma proteini olan BSA, nanopartiküllerin vücut içinde taşınmasını ve ilacın/biyoaktifin terapötik içinde salınmasını kolaylaştırdığı için tercih edilir [1-3]. Ek olarak, BSA'nın toksik olmaması, biyouyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilmesi, hücre yüzeyinde salınmalarına yardımcı olması ve tümör öldürücü aktiviteyi iyileştirmesi de BSA'nın kullanılmasının nedenleridir. Ayrıca, hidrofobik moleküllerin vücut sıvılarında taşınmalarına ve hücre yüzeyinde salınmalarına yardımcı olur [1,6].

Yöntem

Geleneksel kanser tedavilerinde karşılaşılan sorunların giderilmesi için hedefe yönelik ilaç taşıyıcı sistemlerinin geliştirilmesi önemlidir. Bu amaçla, Hegzagonal Bor Nitrür (h-BN) nanopartikül olarak kullanılarak ve kaplama malzemesi olarak Sığır Albümini (BSA) kullanılarak bir ilaç taşıyıcı sistem tasarlanmıştır.

h-BN nanopartiküllerin sentezinde bor ve azot kaynağı olarak borik asit ve amonyak kullanılmıştır. Sentez işlemi sırasında, 2 g borik asidin 3 mL 13,38 M amonyak çözeltisi içinde süspanse edilmesiyle borik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Karışım, bir alümina teknede tabakalanacak ve yaklaşık 20 dakika boyunca 100°C'ye ayarlanmış plaka üzerinde kurutulmuştur. Teknedeki karışım, 2 saat boyunca amonyak gazı akışı altında 10°C/dk'lık bir ısıtma hızı ile 1300°Cye kadar dayanıklı bir fırında ısıtılmıştır. İşlemden sonra, alümina tekne yaklaşık 550°Cde fırından çıkarılacak ve h-BNler, alümina teknenin yüzeyinden toplanmıştır.

BSA kullanılarak farklı derişimlerde hazırlanan tampon çözeltileriyle h-BN nanopartikülleri kaplanmıştır. Kaplama işlemi farklı oranlar ve pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Önceden çıkarılmış kalibrasyon doğruları kullanılmıştır. UV/Vis ölçümleri ile kaplama yüzdesi ve mgBSA kaplama/mgh-BN hesaplanmıştır. Tüm deneyler 3 tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Hegzagonal bor nitrürler ortam pH'ına duyarlı çok güçlü nanomalzemelerdir. Bu sayede h-BN'ler, tümör çevresinde etkili bir salım özelliğine sahip olması beklenmektedir.

Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemi ile sentezlenen h-BN'ler, UV/Vis spektrumunda, B-N bağına karşılık gelen yaklaşık 200-220 nm'de maksimum spesifik absorbansa sahiptir. Ayrıca spektrumda bu değer dışında herhangi bir pik olmaması hBN'lerin bu dalga boyu aralığında saflığını ve başarılı sentezini kanıtlamaktadır. Sentezlenen hBN'lerin FT-IR spektrumlarında, B-N-B ve B-N titreşimlerine atfedilen sırasıyla 762 cm-1 ve 1322 cm-1'de geniş pikler tespit edildi.Sonuçların literatürde belirlenen sonuçlarla uyumlu olması hBN sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini kanıtlamaktadır.TEM görüntülerine göre, sentezlenen hBN'lerin trombosit benzeri yapılar gösterdiği gözlendi. Yanal boyutu yaklaşık 50 nm olan tek biçimli bir boyuta sahiptirler. Ayrıca hBN'lerin çevresinde herhangi bir safsızlığın bulunmaması, hBN sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve sentezlenen hBN'lerin herhangi bir kontaminasyon olmadan üretildiğini gösterir. SEM görüntüleri de TEM görüntüleri ile uyumludur. TGA analizine göre hBN'lerdeki safsızlık miktarı yaklaşık %5,8 olarak bulunmuştur. Sentezlenen hBN'lerin hidrodinamik boyutu, inkübasyondan sonra maksimum 120 nm olarak kaydedilmiştir. AFM analizi sonucu, sentezlenen hBN'lerin üniform yapılara sahip olduğunu ve literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Abüminin yüklendiği, UV/Vis, FT-IR, SEM teknikleri ile de kanıtlanmıştır. UV/Vis sonuçları zaman aralıklarına göre albüminin h-BN üzerine yaklaşık 3 saate kadar daha yüksek hızda kaplamasının gerçekleştiğinin 3 güne kadar ise daha stabil bir şekilde korunduğunu göstermektedir. Diğer oranların hesaplamaları ile birlikte en optimum koşul seçilen numunede diğer karakterizasyon yöntemleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, FT-IR karakterizasyonu ile kaplama öncesi ve kaplama sonrası incelendiğinde, proteinin amit grubunun karakterististik pikleri olan 1620-1680 cm-1 pikleri ile, h-BN'nin 3200 cm-1'de bulunan piki ise albümin kaplamasından sonra 3400 cm-1'e kaydığı gözükmektedir. SEM görüntüleri ise kaplamanın varlığını doğrulamaktadır. Sitotoksitite sonuçları ise h-BN'nin toksik olmadığını göstermektedir. Kaplama ile birlikte olan hücre deneyi sonuçlarının da toksik çıkmaması beklenmektedir.

Bu tasarlanan sistem ile geleneksel kanser tedavilerinin sınırlamalarının üstesinden gelenebileceği düşünülmektedir. Sağlıklı hücrelere zarar vermemesi açısından umut verici bir nanotaşıyıcı sistem tasarlandığı için bu çalışma son derece önem taşımaktadır ve gelecek çalışmalar için öncü olacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kanser, İlaç taşıyıcı sistem, Albümin, h-BN,

Kaynakça

[1] Veselov, V. V., Nosyrev, A. E., Jicsinszky, L., Alyautdin, R. N., & Cravotto, G. (2022). Targeted Delivery Methods for Anticancer Drugs. *Cancers*, *14*(3), 622.

[2] Senapati, S., Mahanta, A. K., Kumar, S., & Maiti, P. (2018). Controlled drug delivery vehicles for cancer treatment and their performance. Signal transduction and targeted therapy, 3(1), 1-19.

[3] Liu, G., Yang, L., Chen, G., Xu, F., Yang, F., Yu, H. & Li, B. (2021). A Review on drug delivery system for tumor therapy. Frontiers in Pharmacology, 12, 735446.

[4] Feng, S., Zhang, H., Xu, S., Zhi, C., Nakanishi, H., & Gao, X. D. (2019). Folate-conjugated, mesoporous silica functionalized boron nitride nanospheres for targeted delivery of doxorubicin. Materials Science and Engineering: C, 96, 552-560.

[5] Merlo, A., Mokkapati, V. R. S. S., Pandit, S., & Mijakovic, I. (2018). Boron nitride nanomaterials: biocompatibility and bio-applications. *Biomaterials science*, *6*(9), 2298-2311.

[6] Solanki, R., Rostamabadi, H., Patel, S., & Jafari, S. M. (2021). Anticancer nano-delivery systems based on bovine serum albumin nanoparticles: A critical review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *193*, 528-540.

DEĞİŞEN SÜPER EMİCİ POLİMER KONSANTRASYONU İLE POLİOLEFİN TEMELLİ KARIŞIMLARIN İŞLENEBİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Gizem Urtekin [1,*], Kinyas Aydın [2], Mehmet Kodal [1] & Güralp Özkoç [3]

[1] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi
[2] Kimya Hayat Kimya
[3] Kimya Istinye Üniversitesi
urtekin.gizem@gmail.com

Özet

Yüksek oranda su emme ve su tutma kapasiteleri süper emici polimerlerin (SAP'ler) birçok uygulamada tercih edilmesini desteklemektedir. SAP'nin zincirinde bulunan çok sayıda hidrofilik grup, ağırlıklarının yüzlerce katı suyu emmesine yardımcı olur. Ayrıca, SAP'nin yapısında bulunan üç boyutlu kimyasal veya fiziksel çapraz bağlar, belirli basınçlar altında onun su tutma kapasitesine katkı sağlarlar [1-3]. Fakat SAP'nin bu çapraz bağları, onun işlenebilirliğini sınırlamaktadır. Bu sınırlamanın üstesinden gelinebilmesi için bir dolgu maddesi olarak kullanılması, termoplastik malzemeler ile karışım hazırlanmasına bir alternatif olmaktadır. Poliolefin ailesinden olan olefin blok kopolimerleri (OBC'ler) ise kristalleşebilen etilen-okten bloklarına ve amorf etilen-okten blok segmentlerine sahiptir. Diğer poliolefin plastomerler ve elastomerlere kıyasla OBC'ler, kalıcı set değerlerini ve elastik geri kazanım özelliklerini daha yüksek oranda geliştirmektedirler [4,5]. SAP'ler ile hazırlanan karışımlar, yapı malzemelerinde ve boru teknolojisi alanında, genellikle sızdırmazlık talep edilen parçalarda, ek olarak tarım uygulamalarında da kendine yer bulmaktadır ve gelişen dünyayla bu potansiyeli giderek artış göstermektedir. Bu malzemeler, yüksek kaliteli uygulamalara uygun yenilikçi malzemeler oluşturmak için iyi bir seçenek sunmaktadırlar [6]. Bu çalışmada, farklı oranlarda SAP partiküllerini içeren OBC bazlı karışımlar, farklı miktarlarda süper emici partiküllerle eriyik harmanlama metoduyla hazırlanmıştır. Değişen SAP konsantrasyonunun, karışımın morfolojik, mekanik ve reolojik özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Problem Durumu

Çalışmanın amacı dolgu maddesi olarak kullanılan süper emici polimer partiküllerinin Olefin blok kopolimer içersinde işlenebilirliğini araştırmaktır. Fakat süper emici polimerin yapısındaki çapraz bağlar, onun işlenebilirliğini sınırlamaktadır. Bu sınırlamanın üstesinden gelinebilmesi için bir dolgu maddesi olarak kullanılması, termoplastik malzemeler ile karışım hazırlanmasına bir alternatif oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, farklı oranlarda Süper emici polimer partiküllerini içeren olefin blok kopolimer bazlı karışımlar, farklı miktarlarda süper emici partiküllerle mikro harmanlayıcı da harmanlanıp harmanlanamayacığının tespiti de sonuç olarak sunulabilecektir. Değişen Süper emici

polimer konsantrasyonunun, karışımın morfolojisindeki değişim saf olefin blok kopolimere göre ne kadar değiştireceği bilinmemektedir. Aynı şekilde, mekanik özelliklerde dolgu maddesi miktarı arttıkça kayda değer değişiklikler göstermekte ve tolere edilebilir seviyenin altına düştüklerinde işlenebilirlik özelliklerini kaybedebilmektedirler. Burada bu oranı saptamakta problemlerden diğerini oluşturmaktadır. Aynı yorumlar malzemenin reolojik özelliklerini tartışırken de dikkate alınacaktır. Problem durumu genel hatları ile bu şekilde açıklanabilmektedir. Çalışmanın devamında da mutlaka farkı problemler ile karşılaşılabilecek olup bu genel hatlar ile yorumlanacaktı r.

Yöntem

Çalışmada lab ölçekli bir harmanlayıcı ile eriyikten karıştırma yöntemi kullanılmıştır.

Ekstrüzyon aşamasında poliolefin ve süper emici polimer belirlenmiş süreç parametreleri kullanılarak karışım haline getirilmiştir. Laboratuvar ölçekli Xplore model bir mikro–harmanlayıcı kullanılmıştır.

Mikro–harmanlayıcı cihazı dikey konumlandırılmış konik, eş yönde hareket halinde olan çift vidalı bir karıştırıcıdır. Toplam kovan hacmi 15 cm3'tür. Takibinde enjeksiyonlu kalıplama gerçekleştirilmiştir.

Çekme testi, dinamik mekanik analiz, reoloji testleri ile çalışma desteklenmiştir. Morfolojik olarak SEM analizi gerçekleştirilmiştir.

Örnekler papyon şeklinde kesilmiştir. ASTM standardına uygun olarak Instron marka çekme cihazında 50mm/dk'da çekme hızıyla gerçekleştirilmiştir. Test sonucunda çekme kuvvetleri ve uzama değerleri elde edilmiştir. Doğruluk oranını arttırmak için her bir karışımdan beş örnek test edilmiştir. Bu testler sonucunda standart sapmalar hesaplanmıştır.

Reolojik özellikler için frekans taraması yapılmışmış. Sıcaklık harmanlama sıcaklığı ile eşdeğer tutulmuştur. Depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite değerleri üzerinden karışım özellikleri tartışılmıştır.

Dinamik mekanik analiz testleri dakikada bir derecelik sıcaklık artışları ile yapılmıştır. Testler 1 Hz frakensta gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Belli bir orana kadar dolgu maddesi ilavesi karışım özelliklerini saf polimer ile yakın mekanik özellikler sağladığı görülmüştür. Sonuçlar içerisinde süper emici polimer içermeyen olefin blok kopolimere göre değerlendirilecektir. Sonuçlar kullanım hedef yeri göz önünde bulundurularak değerlendirilecektir. Reoloji özellikleri eriyik akış özellikleri olarak tanımlandığı için işlenebilirlik başarısında önemli sonuçlar vermesi düşünülmektedir. Çalışma süper emici polimerlere alternatifi bir kullanım alanı saptamayı da kapsamaktadır. Süper emici polimer miktarı olefin blok kopolimer içerisinde arttıkça işlenebilirliğin azalması beklenmektedir. Süper emici polimer miktarı arttıkça eriyik miktarı azalacağından harmanlama kabiliyeti düşecek ve vidalardaki

boğumlar arasındaki hareketlilik azalacaktır. Bu durum da karışımların homojen olmasına negatif bir etki sağlayacaktır. Homojen oluşmamış karışımlarda, karışım özelliklerinin düşmesine sebep olacaktır. Aynı şekilde karışım morfolojisinde boşlukların oluşup oluşmayacağı ve süper emici polimerlerin matris yapısına tutunup tutunmadığı tespit edilecektir.

Teşekkür: Çalışma TÜBİTAK tarafından 118C137 numaralı proje ile desteklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Poliolefin, süper emici polimer, mekanik özellikler, işlenebilirlik

Kaynakça

[1] Chang, L., Xu, L., Liu, Y., & Qiu, D. (2021). Superabsorbent polymers used for agricultural water retention. *Polymer Testing*, *94*, 107021.

[2] Kiatkamjornwong, S. (2007). Superabsorbent polymers and superabsorbent polymer composites. *ScienceAsia*, *33*(1), 39-43.

[3] Behera, S., & Mahanwar, P. A. (2020). Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: A review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, *59*(4), 341-356.

[4] Ares, A., Pardo, S. G., Abad, M. J., Cano, J., & Barral, L. (2010). Effect of aminomethoxy silane and olefin block copolymer on rheomechanical and morphological behavior of fly ash-filled polypropylene composites. *Rheologica acta*, *49*, 607-618.

[5] Li, Z., Li, X., Sun, C., Shi, Y., Zhang, Q., & Fu, Q. (2016). Effect of nanoparticles on fibril formation and mechanical performance of olefinic block copolymer (OBC)/polypropylene (PP) microfibrillar composites. *RSC advances*, *6*(89), 86520-86530.

[6] Wack, H., Hintemann, D., Michael, H., & Buschner, N. (2011). Preparation and properties of swellable thermoplastic elastomer alloys based on elastomeric powder, polypropylene, and superabsorbent polymer. *Journal of applied polymer science*, *120*(3), 1290-1296.

YALITIM MALZEMESİ OLARAK KALSİYUM SİLİKAT YAPILARIN HİDROTERMAL YÖNTEMLE SENTEZİ VE SU/KATI ORANININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

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 ve kaza bilgileri kara kutu olarak adlandırılan FDR'lerde (uçuş veri kaydedicisi) bulunan çarpışmadan kurtulabilir bellek birimindeki (CSMU) bellek kartlarında saklanır. Kartlar, darbe dayanımı sağlayacak dış metal kabuk ve olası yakıt yangını sıcaklığında (1100°C) termal yalıtım sağlayacak mikrogözenekli silikayla çevrelenmektedir. Yalıtım malzemesinin ikinci görevi ısı transferini sınırlamak olduğundan termal iletim katsayısı önemlidir. Anhidrat (C-S) ve hidrat (C-S-H) formlarında kalsiyum silikatların inorganik yapı üstünlüğüyle yangından korunma işlevinin yanı sıra hafifliği ve düşük termal iletkenliği ile ısıl yalıtım gerektiren yerlerde etkin bir malzeme olmaları, FDR ünitesinde alternatif yatılım malzemesi olarak değerlendirme fikrini doğurmuştur. Doğada bulunabilen kalsiyum silikatların homojen özelliklere sahip olmamaları, sentez ihtiyacı doğurmuştur. Ca/Si oranı değiştirilerek ayarlanabilir özelliklere sahip olan kalsiyum silikatlar içerisinde yalıtım malzemesi olarak en sık kullanılanlar xonotlite ve bu yapının 800°C ve üzerinde ısıl işleme tabi tutulmasıyla elde edilen wollastonite formudur [1, 2]. C-S formundaki wollastonite'in, termal dayanımıyla, yakıt yangını durumunda etkin davranış sergileyeceği aşikardır. Bu çalışmada Ca/Si oranı 1,00'de sabit tutulmuş, farklı su/katı oranlarında (s/k: 10, 20, 30) 150oC sıcaklıkta 4 saat süreyle hidrotermal reaksiyon gerçekleştirilerek kalsiyum silikat yapılar sentezlenmiş, 300 ve 800°C'de kalsine edilmiştir. Elde edilen malzemelerin termal davranışı (TGA/DTA/DSC) morfoloji ve yapısal özellikleri (XRD, SEM, helyum piknometresi, azot adsorpsiyon/desorpsiyon, FTIR ve DR-UV-Vis) incelenmiştir.

Problem Durumu

FDR'lerin yalıtım katmanında ticari mikro gözenekli kuru silika kullanılmaktadır [3, 4]. Bu malzemeler, üstün termal özelliklerine karşılık pahalı ve kompleks yöntemler ile üretilmesi dezavantajını içermektedir. Bu silika yapı, FDR tasarımında en önemli parametrelerden biri olan boyut küçülmesine de katkı sağlamalıdır. FDR'lerin CSMU ünitesinde kullanılmak üzere düşük maliyette üretilebilen hem termal iyileştirme hem de boyut küçültme avantajı sağlayacak ticari silikaya alternatif yapıların sentez çalışmalarına ihtiyaç güncelliğini korumaktadır. Kalsiyum silikat yapılar, yangından korunma ve endüstride ısıl yalıtım gerektiren yerlerde kullanılan etkin bir malzeme olduğundan kara kutular için alternatif yatılım malzemesi olarak değerlendirilebilir. Doğada nadir bulunan C-S ve C-S-H yapıları yüksek safsızlıkta ve homojen yapıya sahip olmamaları nedeniyle ısı transferine her yerde eşit direnç gösterememektedirler [5, 6]. Bu nedenle sentetik kalsiyum silikat yapılar üzerinde çalışmalara ilgi

artmaktadır. Sentetik kalsiyum silikatların ülkemizde üretimi bulunmamaktadır. Sadece ithal edilen bu yapılara ulaşımın güçlüğü ve temin edilen her ürünün aynı kalitede olmaması gibi sorunlar mevcuttur. Ayrıca sentetik kalsiyum silikatların eldesinde kullanılan ticari hammaddeler de ithal edilmektedir. FDR'lerin yalıtım katmanında kullanıma yönelik alternatif malzeme geliştirilmesi çalışmaları olmadığı gibi, wollastonite fazının bu amaçla kullanılması da değerlendirilmemiştir. Mevcut olan sınırlı sayıdaki çalışmalarda wollastonite'in maksimum 950°C'ye kadar dayanımı araştırılmıştır [7]. Ayrıca kalsiyum silikat yapıların belirli bir amaç doğrultusunda sentez parametreleri değiştirilerek iyileştirilmesine yönelik literatür çalışmaları ve karakterizasyon çıktıları sınırlıdır. Bu çalışmada;

- FDR ünitesi için silika içerikli alternatif izolasyon malzemesinin geliştirilmesi,
- Bu amaçla kalsiyum silikat yapıların değerlendirilmesi
- Sentez parametrelerinde iyileştirmelerle 1100°C'de termal dayanımı yüksek malzemelerin sentezi,
- FDR ünitesinde kullanımına yönelik C-S yapıların optimum sentez parametrelerinin termal ve yapısal özelliklere etkisinin ileri karakterizasyon teknikleri ile ortaya konulacak olması söz konusu problemlerin giderilmesi için etkili olacaktır.

Yöntem

Çalışma kapsamında ticari hammaddeler kullanılarak xonotlite yapılardan wollastonite elde edilmiştir. Son ürün özelliklerine ara fazların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin etkisi olduğu için xonotlite yapıların da yapısal özellikleri belirlenmiştir. Bu bağlamda kalsiyum kaynağı olarak ticari CaO (kalsiyum oksit), silisyum kaynağı olarak ise ticari SiO2 (silis dumanı) kullanılmıştır. Söz konusu sentez çalışmaları Parr marka 4560 mini reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Literatür araştırması sonucunda kalsiyum silikat yapılar üzerinde en etkili olan parametrelerden birinin su/katı oranı olduğu belirlenmiştir [8]. Bu doğrultuda nihai ürün hedefi olan xonotlite ve wollastonite için Ca/Si oranı 1,00'de sabit tutulmuş, 150°C'de 4 saat süreyle farklı su/katı oranlarında (10, 20, 30) hidrotermal reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yapılar 300 ve 800°C'de kalsine edilmiştir. Sentezlenen malzemeler, sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybının ve kalsinasyon basamağında ürünün termal davranışının incelenmesi için TGA, DTA, oluşan fazları ve kristal yapıyı tanımlayabilmek amacıyla XRD, morfolojik yapılarını incelemek için SEM, nihai üründe istenilen hafiflik özelliğinin analizi için helyum piknometresi, düşük ısıl iletkenlik katsayısı elde etmek için önemli olan gözenek yapısı için azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi, ısıl iletkenlik katsayılarını belirlemek için DSC, fonksiyonel grupların ve yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR, kalsiyum ve silisyuma ait karakteristik bantlara erişmek için DR-UV-Vis ile karakterize edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmanın başlangıcında sentezlenen malzemelerin sentez başarısının ve fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Sadece sentezlenen malzemelerin değil hammaddelerin de FT-IR analizleri yapılmıştır. Sentezlenen malzemelerin FT-IR spektrumlarında hammadde piklerinin yanı sıra yeni oluşan bağları temsil eden piklerin varlığı görülmüştür. Bu piklerin literatür araştırmaları sonucunda kalsiyum silikat yapılara ait olduğu ve malzemelerin istenildiği gibi sentezlendiği belirlenmiştir. Sentez başarısının belirlenmesinin ardından yapıyı stabil hale getirmek

amacıyla gerçekleştirilecek olan kalsinasyon işleminin ve faz değişimlerinin sıcaklıklarının belirlenmesi için TGA-DTG ve DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TGA termogramlarında malzemelerin ilk ve en büyük kütle kaybının 200°C'ye kadar devam ettiği belirlenmiştir. Bu sıcaklığa kadar devam eden kütle kaybı fiziksel ve/veya kimyasal olarak absorplanmış suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklığa kadar malzemeler kütlesinin yaklaşık %70'ini kaybetmiştir. Beklenilen bir sonuç olan bu durum, kalsiyum silikat yapıların içerisindeki yüksek su absorplama kapasitesine sahip olan silisyumdan kaynaklanmıştır. Tüm malzemelerin termal olarak kararlı hale geldiği sıcaklık 800°C olarak belirlenmiştir ve bu sıcaklıktaki kütle kaybı wollastonite fazına geçişten kaynaklanmaktadır. Bu sonuç doğrultusunda nihai ürün hedefi olan wollastonite yapıların eldesi için malzemelerin 800°C'de kalsine edilmesine karar verilmiştir. Bunların yanı sıra tüm malzemelerde yaklaşık 415 ve 660°C sıcaklıklar arasında ikinci kütle kaybının gerçekleştiği görülmüştür. Bu kayıp portlanditin dehidroksilasyonundan kaynaklanmaktadır. Ara faz olan xonotlite yapısının özelliklerinin nihai ürün olan wollastonite üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla söz konusu sıcaklıklardan düşük olan 300°C'de de kalsinasyon işlemi de gerçekleştirilip kararlı hale getirilmiş xonotlite elde edilmesine karar verilmiştir. Çalışmanın devamında sentezlenen malzemelerin kristal yapılarının belirlenmesi amacıyla kalsine edilmemiş malzemelerle XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD spektrumlarında literatürle uyumlu olarak baskın fazın xonotlite olduğu görülmüş, bunun yanında tobermorite fazına ait piklerle birlikte SiO2, Ca(OH)2 piklerine de rastlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Uçuş Kayıt Cihazı, Termal İzolasyon, Yenilikçi Malzeme, Kalsiyum Silikat, Wollastonite

Kaynakça

1. Taylor, H. F. 1997. Cement chemistry (Vol. 2): Thomas Telford London.
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. 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.
5. 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.
6. Richardson, I. G. 2008. "The calcium silicate hydrates", Cement and concrete research*, 38*(2), 137-158.
7. Ogur, E., Botti, R., Bortolotti, M., Colombo, P., Vakifahmetoglu, C. 2021. "Synthesis and additive manufacturing of calcium silicate hydrate scaffolds", Journal of Materials Research and Technology*, 11*, 1142-1151.
8. Leite, F., Almeida, T., Faria Jr, R., Holanda, J. 2017. "Synthesis and characterization of calcium silicate insulating material using avian eggshell waste", Ceramics International*, 43*(5), 4674-4679.

İÇ ORTAM HAVASINDAN UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN GİDERİLMESİNDE POLİMERİK KOMPOZİT NANOLİFLERİN KULLANIMI

Esra Büyükada [1], Elifnur Gezmiş Yavuz [1], Dila Aydın Aytekin [2], Derya Köseoğlu Imer [1] & C. Elif Özen Cansoy [3,*]

[1] Çevre Mühendisliği İstanbul Teknik Üniversitesi
[2] Çevre Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[3] Kimya Mühendisliği Piri Reis Üniversitesi
ecansoy@pirireis.edu.tr

Özet

İnsanlar zamanlarının büyük bir kısmını iç ortamlarda geçirdikleri için, iç ortam hava kalitesinin düşük olması birçok sağlık sorununa sebep olmaktadır. İç ortam havası yüksek oranda uçucu organik bileşik (UOB) ve çeşitli biyolojik kirleticileri içermekte ve COVID-19, pandemik influenza virüsleri, adenovirüs gibi biyolojik tehditler açısından yüksek risk oluşturmaktadır. Pandemik hastalıklar toplumların sosyal ve ekonomik yapılarını çok ciddi şekilde etkilemekte ve iş gücü kaybına neden olmaktadır. Bu sebeple, iç ortam hava kalitesinin iyileştirilmesine yönelik malzemelerin ve teknolojilerin geliştirilmesi son dönemlerde oldukça önemli bir ihtiyaç haline gelmiştir. Günümüzde iç ortam havasından UOB ve biyolojik kirleticilerin uzaklaştırılmasında nanolif filtrelerin kullanımı, yüksek yüzey alanları ve geçirgenlikleri, düşük maaliyetleri, küçük nanolif çapına sahip olmaları ve nanoporöz yapıları sebebiyle, oldukça yaygın hale gelmiştir. Gelecek vaadeden bir teknoloji olan elektroeğirme yöntemi ile çeşitli polimer ve nanokatkı malzemeler nanolif üretiminde kullanılabilirler. İç ortam havasından kirleticilerin giderilmesinde adsorpsiyon, fotokatalitik oksidasyon, filtrasyon gibi ileri teknikler kullanılmaktadır. Fotokatalitik oksidasyon yenilikçi ve umut vaadeden bir yöntem olup, yüksek kararlılık ve düşük maliyet sebebiyle, ZnO ve TiO2 gibi fotokatalitik ajanlar nanolif filtre üretiminde yaygın kullanılmaktadır. Halosit nanotüp (HNT), nanokil (NK) ve selüloz nanokristal (SNK) gibi nanoadsorbetler fotokatalitik ajanlarla birlikte polimer yapısına katılarak, hava ortamındaki kirleticileri gidermek üzere, mekanik dayanımı yüksek nanolif filtre malzemeleri geliştirilebilmektedir.

Problem Durumu

İç ortam hava kalitesi insan sağlığını etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Uçucu organik bileşikler (UoB), formaldehit, karbon dioksit, çeşitli alerjenler, virüsler, bakteriler en yaygın hava kirleticilerdendir. Bu tip kirleticilere maruz kalan kişilerde çeşitli sağlık sorunları ortaya çıkmaktadır ve bu durum "Hasta Bina Sendromu" olarak adlandırılmaktadır. UoB tipi kirleticilerin yanı sıra, özellikle Pandemi döneminde yaşanan sağlık riskleri, yüksek verimli hava filtrelerinin kullanım önemini arttırmıştır. Son yıllarda, iç ortam hava kirleticilerini gidermek üzere, adsorpsiyon, termal ve katalitik oksidasyon, filtrasyon, biyoreaksiyon ve fotokataliz gibi ileri teknolojiler gelişmektedir. UoB gideriminde adsorpsiyon prosesi, düşük maliyet, uygulama kolaylığı ve düşük enerji kullanımı

sebebiyle en yaygın kullanılan yöntemdir. Yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi adsorbent malzemelerde olması gereken en önemli kriterlerdir. Adsorbentler organik, inorganik veya organik-inorganik hibrit yapıda olabilir. Nanokil, aktif C, zeolit gibi inorganik adsorbentlerin kullanımı oldukça yaygındır [1]. Son yıllarda, elektroeğirme yöntemi ile yüzey morfolojileri kontrol edilerek hazırlanmış olan çeşitli polimer ve nanokatkı içeren nanoliflerin UoB tipi kirleticilerin gideriminde kullanımları oldukça yaygındır. Nanolifler hava veya su ortamından filtrasyon prensibiyle kirleticileri büyük oranda giderebilmeleri ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sebebiyle ilgi çekmektedir. Farklı nano parçacıklarla nanolifler modifiye edilerek farklı tip UoB' leri adsorplayabilirler [2-4].

Fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile kullanılan çeşitli inorganik fotokatalitik ajanlar içerisinde TiO_2, UoB' lerin bozunmasında önemli rol oynamaktadır [5]. Özellikle TiO_2'nin polimer çözeltisi içerisine eklenmesiyle hazırlanan polimer kompozit nanoliflerin, TiO_2' nin yüksek fotokatalitik aktivitesi ile UoB giderimini sağladığı görülmektedir [6-9]. Fotokatalizör ve nanokil tipi inorganik nanokatkılar birlikte polimer yapısına eklenerek adsorpsiyon ve fotokatalitik özelliklerin birlikte kullanımı ile kirleticilerin hava ortamından giderimi de çeşitli çalışmalarda ortaya çıkmaktadır [10].

Yöntem

Elektroeğirme yöntemi ile çözelti ve üretim parametreleri değiştirilerek nanolif malzemeler üretilebilir. Yapılan çalışmalarımızın ilkinde, PA-6 polimeri farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış ve farklı oranlarda SNK polimer çözeltisi içerisinde dispersiye edilerek elektroeğirme yöntemi ile kompozit nanolifler hazırlanmıştır. Nanoliflerin yüzey topografileri, nanolif çapları SEM ile karakterize edilmiş, mekanik özellikleri çekme testleri ile ölçülmüştür. Kompozit nanoliflerin kimyasal yapılarındaki değişimin nanolifin mekanik dayanımı, hava geçirgenliği, su buharı geçişi ve kirletici olarak seçilen toluen adsorplama kapasitesi farklı kompozisyonlardaki nanolifler için ayrı ayrı ölçülmüş ve en iyi nanolif kompozisyonu tespit edilmiştir.

Diğer çalışmamızda ise, PA-6 polimeri içerisinde değişen oranlarda nanokil (NK) ve sabit oranda TiO2 dispersiye edilerek farklı kompozisyonlarda nanolifler hazırlanmıştır. Nanokil oranlarındaki değişime bağlı olarak nanoliflerin yüzey karakterizasyonları (fiber çapları) SEM ile ve mekanik dayanımlarının değişimi çekme testleri ile incelenmiştir. Ayrıca, nanolif yapısına eklenen TiO_2'nin katalitik oksidasyon ile ortamdaki kirleticinin (toluenin) bozunarak giderimini tespit etmek amacıyla, üretilen herbir nanolif için hava geçirgenliği ve su buharı geçiş değerleri hesaplanmış, en uygun orandaki nanolif yapısı belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan iki farklı çalışmada, poliamid-6 (PA-6) polimeri kullanılarak hava ortamından uçucu organik bileşikleri (UoB) gidermek üzere elektroeğirme yöntemiyle kompozit nanolifler hazırlanmıştır. İlk çalışmada, farklı konsantrasyonda PA-6 polimer çözeltileri hazırlanmış ve farklı oranlarda SNK nanokatkı eklenerek kompozit nanolifler elektroeğirme yöntemi ile üretilmiştir. SNK katkılı PA-6 kompozit nanolifler, kirletici olarak (UoB) belirlenen toluenin iç ortam havasından gideriminde kullanılmıştır. En yüksek oranda toluen giderimi, %1,5 SNK katkılı nanolifte elde edilmiştir. Ayrıca

PA-6 polimer konsantrasyonu arttıkça üretilen nanoliflerin mekanik dayanımlarının ve hava geçirgenliklerinin arttığı tespit edilmiştir. SNK' in çevre dostu olması ve nanoliflerin mekanik özelliklerini iyileştirmesi ayrıca bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır.

İkinci çalışmada ise, PA-6 polimeri, nanokil ve TiO_2 nanokatkıları kullanılarak kompozit nanolifler elektroeğirme yöntemi ile üretilmiştir. Nanolif üretiminde nanokil oranı değişken ve TiO_2 oranı sabit tutulmuştur. Üretilen nanoliflerin hava filtre malzemesi olarak karakterizasyonları yapılmıştır. Üretilen çok fonksiyonlu kompozit nanolifler iki basamakta (i) adsorpsiyon (ii) oksidasyon mekanizmaları ile toluen kirleticisinin giderimini sağlamaktadır.Nanolif yapısındaki nanokil oranı arttıkça mekanik dayanım ve ortamdan toluen giderimini arttırmıştır. Ayrıca nanokil ve TiO2' nin nanolif yapısında birlikte bulunmaları, toluenin oksidasyon veriminde artmaya neden olmuştur. Nanoliflerin oksidasyon verimi ve su buharı geçiş değerinin de birbiriyle ilişkili olduğu bulunmuştur. Üretilen farklı kompozisyonlardaki nanolifler içerisinde %0,05 nanokil ve %1 TiO_2 içeren PA-6 kompozit nanolifi toluen adsorpsiyonu ve oksidasyon verimi bakımından en iyi sonuç veren örnek olmuştur.

Çalışmalarda üretilen nanolifler, hava ve su ortamından kirleticilerin giderimi amacıyla çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler. Elektroeğirme yöntemi nanolif üretimi için oldukça basit ve ekonomik bir tekniktir ve basit çalışma prensibi ile çok çeşitli polimerler ve nano katkı malzemeleri kullanarak bu yöntem ile nanoliflerin üretilmesi yaygın hale gelmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hava Filtreleri, Polimer Kompozit Nanolif, İç Ortam havası, Elektroeğirme

Kaynakça

1. E. B. Kesici, E. G. Yavuz, D. Aydin, C. E. Cansoy, K. Alp, D. Y. K. Imer, Materials Sci. Eng B, 264, 2021, 114953.
2. Y. Yu, Q. Ma, J.-B. Zhang, G.-B. Liu, Appl. Surf. Sci. 512 (2020) 145697.
3. V. Thavasi, G. Singh, S. Ramakrishna, Energy Environ. Sci. 1 (2) (2008) 205.
4. J. Matulevicius, L. Kliucininkas, T. Prasauskas, D. Buivydiene, D. Martuzevicius, J. Aerosol Sci. 92 (2016) 27.
5. Z. Shayegan, C.-S Lee, F. Haghighat, Chem. Eng. J. (2017).
6. Z. Pang, J. Fu, L. Luo, F. Huang, Q. Wei, Colloids Surf., A 461 (2014) 113–118.
7. S. Kedem, J. Schmidt, Y. Paz, Y. Cohen, Langmuir 21 (12) (2005) 5600.
8. S.H. Nimkar, S.P. Agrawal, S.B. Kondawar, Procedia Mater. Sci. 10 (2015) 572.
9. J. Su, G. Yang, C. Cheng, C. Huang, H. Xu, Q. Ke, J. Colloid Interface Sci. 507 (2017) 386.
10. E. G. Yavuz, T. E. Can, C. E. Cansoy, D. Y. K. Imer, ACS Omega, 8, 1, 2023, 1453.

YÜKSEK SU DAYANIMI İÇİN HİBRİT UiO-66@ZIF-8 MONOLİTLERİNİN HAZIRLANMASI

Pınar Kaya* & Berna Topuz

Kimya Mühendisliği Ankara Üniversitesi
piiinarkaya@gmail.com

Özet

Bu çalışmanın amacı, yüksek mekanik ve su dayanımına sahip hibrit MOF monolitlerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesidir. UiO-66@ZIF-8 monolitlerinin hazırlanmasıyla özellikleriyle öne çıkan moleküler düzeyde yeni bir nanokompozit elde edilmiştir. MOF'ların toz morfolojisi, düşük kütle transferi ve zor kullanım koşulları sebebiyle alternatif morfoloji arayışına sebep olmuştur. Bu sorunun giderilebilmesi için basınç veya kimyasal bağlayıcılar kullanılarak elde edilen paketli yapılarda düşük mekanik dayanım ve kapanan gözeneklerle ilgili sorunlar yaşanmıştır. Dolayısıyla alternatif bir yöntem arayışı ile monolitlerin sentezlenmesi son zamanlarda oldukça ilgi görmektedir. Bu çalışma, monolitlerin sentezlenmesinde parçacık boyutunun kontrolünün sağlanmasıyla öne çıkmaktadır. Monolit morfolojideki MOF@MOF hibrit yapılar iki farklı yöntemle hazırlanmıştır; santrifüj ve kalıp yöntemi. Yapıların parçacık boyutlarının ve kuruma hızının kontrolüyle morfolojisi kontrol edilmiştir. Kalıp yönteminde kuruma yavaşlatıcı katkı olarak etilen glikol kullanılmıştır. Elde ettiğimiz hibrit MOF'un sudaki dayanımı UiO-66 yüklenme miktarı (w/w%) değiştirilerek metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarıyla incelenmiş, ZIF-L'ye dönüşüm ile tespit edilen sudaki dayanım aynı zamanda SEM ile PXRD analizleriyle desteklenmiştir. 10 nm'den küçük UiO-66 parçacıkları sentezlenmiş ve ZIF-8 içerisine sentez solüsyonuna eklenerek hapsedilmiş, FIB-TEM HAADF EDX ile analizi gerçekleştirilmiştir.

Problem Durumu

MOF'lar genellikle ayırma, katalizleme ve atık gideriminde (kontaminasyonun uzaklaştırılması ve zehirli madde adsorpsiyonu) kullanılır. Tozlar, gözenek boyut aralıklarından dolayı bu uygulamalar için ideal malzemeler değildir ve uygulamaları kesikli veya ancak laboratuvar ölçekli gösterimlerle sınırlıdır. Uygulamalarının iyileştirilebilmesi için MOF'lar monolitler halinde sentezlenmesi önemlidir. Hiyerarşik gözenekli (mikro-, mezo-, ve makrogözenekler) yapılar sürekli sabit yatak işlemlerinde katalizör olarak kullanılabilmesi ve atık giderimi için uygundur. Makrogözenekli ağ yapısı prosesin hidrodinamik özelliklerini iyileştirerek basınç düşüşünü azaltır ve mikro- mezogözenekli ağ yapıları ise aktif malzeme ve atık giderimi arasındaki aktarım yüzeyinin artmasını sağlar[1]. Hibrit malzemelerin, özellikle MOF'ların monolitik yapılar halinde düzenlenmesi (i) yapısal sertliğe bağlı olarak daha kolay kullanım sağlaması, (ii) daha düşük kütle aktarım direnci göstermesi (daha az yüzey engelleri olmasıyla ilişkilendirilir), (iii) yüksek hacimsel adsorpsiyon kapasiteleri ve yüksek BET yüzey alanı sergilemesi yönleriyle avantajlı sayılmaktadır. Sürekli MOF gövdelerinin iyileştirilmiş mekanik dayanımı aynı zamanda sorbent malzemenin kaba veya işlemler titreşimlere karşı daha az sürtünmeye maruz kalmasını

sağlar[2-5]. Sol-jel yöntemi ile üretilen MOF malzemelerde mikrokristalli toz hal hiç oluşmamaktadır. MOF nanoparçacıkları sentez esnasında kristallenerek katı bir ağ yapısı oluşur. Bu da ayarlanabilir viskozitedeki jel ise kabının şeklini alarak şekillendirmede kolaylık sağlar. Bunun devamındaki çözücü uzaklaştırma aşaması da nanoparçacıkların aglomere olmasını ve monolitik yapıların oluşmasına yol açar [6].

Yöntem

Bu çalışmada; ZIF-8, UiO-66 ve UiO-66@ZIF-8 hibrit yapıları sentezlenmiştir.

ZIF-8 sentezinde, HMIM (2-metilimidazol) ve Zn(NO3)2.6H2O çözeltileri (metanol ile) elde edilerek birbirine karıştırılmalarıyla reaksiyon 1 saat boyunca devam ettirilip metanol ile yıkamaları gerçekleştirilmiştir. Farklı oranlarda (HMIM:MeOH oranı 1:8:1070 ve 1:10:695) ile sentezlenen malzemelerin yapıları analiz edilmiştir. Monolit eldesi için oda sıcaklığında kurutma (santrifüj) ve kalıp yöntemleri kullanılmıştır.

UiO-66 sentezinde Zr(IV) propoksit, teraftalik asit, DMF(n,n-dimetilformamid), asetik asit kullanılmıştır. Reaksiyon 100C'de 24 saat boyunca devam ettilirip 1 defa DMF, 2 defa etanol, 1 defa metanol ile yıkanmıştır. Elde edilen parçacıklar oda sıcaklığında kurutulmuş ve 50C'de gece boyu aktivasyonu gerçekleştirilmiştir.

UiO-66'nın ZIF-8 içerisine yüklenmesi UiO-66 parçacıkları sentezlendikten sonra metanol içerisinde dağıtılarak ZIF-8'in reaksiyon solüsyonlarından metal kaynağının içerisine eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. ZIF-8'in sentez sonu verimine göre farklı oranlarda UiO-66 karışıma eklendikten sonra reaksiyon başlatılmış, ZIF-8 sentezine benzer şekilde yıkanmıştır.

Metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri ZIF-8, UiO-66 ve hibrit malzemelerin hem monolit hem de toz morfolojileri için çalkalamalı karıştırıcıda 300 rpm'de 25C'de gerçekleştirilmiş ve okumalar Uv-vis spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

FIB-TEM HAADF EDX, SEM, PXRD, DLS analizleri ile çalışma desteklenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Öncelikle ZIF-8 ve UiO-66 malzemelerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Farklı parçacık boyutlarına sahip ZIF-8 sentezi yapılmış, oda sıcaklığında kurutularak parçacık boyutunun büyümesiyle (~80 nm) toz yapı, parçacık boyutunun küçülmesi (~60 nm) ile tek parça monolit yapılar elde edilmiştir.

1:8:1043 oranı ile yapılan sentezde santrifüj yöntemi ile ZIF-8 monoliti elde edilmiştir. Sentez verimi %34.2 olarak hesaplanmıştır. ZIF-8 monoliti toz haline getirilerek SEM ve PXRD analizi yapılmıştır. SEM analizinde parçacıkların geleneksel ZIF-8 görüntüleri ile uyumlu ancak daha yoğun paketlemeye sahip olduğu görülmüştür. PXRD analizi ile yapının ZIF-8 olduğu doğrulanmıştır. Yapılan SEM analizi

üzerinden 50 farklı parçacık seçilerek boyut analizi yapılmış olup ortalama parçacık boyutu yaklaşık 43 nm bulunurken, DLS analizi ile yaklaşık 80 nm olarak tespit edilmiştir.

UiO-66 sentezi sonucu oldukça küçük parçacık boyutuna sahip bir malzeme elde edilmesi sonucunda farklı kurutma koşullarında dahi monolit elde edilmiştir. Bu malzemelerin ikisinin de DLS, SEM, PXRD yöntemleri ile analizi gerçekleştirilmiştir. Ardından UiO-66, ZIF-8 yapısının içerisine farklı kütlece oranlarda eklenmiştir ve monolit eldesi için iki farklı yöntem kullanılmıştır; santrifüj ve kalıp yöntemi. Santrifüj yönteminde sentez ardından yıkanan kek, santrifüj tüpü içerisinde oda sıcaklığında kurutulurken, kalıp yönteminde kurumanın etkisinin incelenmesi için katkı maddesi olarak etilen glikol kullanılmıştır ve farklı koşullarda kuruması sağlanmıştır. Elde edilen bu hibrit monolitler, FIB-TEM HAADF EDX ve PXRD ile analiz edilmiştir. Sudaki dayanımlarının test edilebilmesi için ise metilen mavisi sulu çözeltisindeki boya giderim çalışması gerçekleştirilip (3 gün boyunca) sudan etkilenmelerinin kantitatif olarak gösterilebilmesi için PXRD ve SEM analizi yapılmıştır. Saf ZIF-8, ZIF-L yapısına çok belirgin bir dönüşüm gösterirken, hibrit malzemenin yapısını daha iyi koruduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: MOF, monolit, hibrit MOF, ZIF-8, UiO-66

Kaynakça

[1] Lorignon, F., Gossard, A., ve Carboni, M. (2020). Hierarchically porous monolithic MOFs: An ongoing challenge for industrial-scale effluent treatment. Chemical Engineering Journal, 393.

[2] Hou, J., Sapnik, A. F., ve Bennett, T. D. (2020). Metal–organic framework gels and monoliths. Chemical science, 11(2), 310-323.

[3] Tian, T., Velazquez-Garcia, J., Bennett, T. D., ve Fairen-Jimenez, D. (2015). Mechanically and chemically robust ZIF-8 monoliths with high volumetric adsorption capacity. Journal of Materials Chemistry A, 3(6), 2999-3005.

[4] Ahmed, A., Forster, M., Clowes, R., Myers, P., ve Zhang, H. (2014). Hierarchial porous metal-organic framework monoliths. Chem Commun., 50, 14314-14316.

[5] Vilela, S. M., Salcedo-Abraira, P., Micheron, L., Solla, E. L., Yot, P. G., ve Horcajada, P. (2018). A robust monolithic metal-organic framework with hierarchial porosity. Chem. Commun., 54, 13088-13091.

[6] Bueken, B., Velthoven, N. V., Willhammar, T., Stassin, T., Stassen, I., Keen, D. A., . . . Bennett, T. D. (2017). Gel-based morphological design of zirconium metal-organic frameworks. Chem. Sci., 8, 3939-3948.

KAYGAN SIVI EMDİRİLMİŞ GRAFEN YÜZEYLERİN (SLIGS) ÜRETİMİ VE KAYGAN YÜZEY PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

Nevin Atalay Gengec [1,*], Ibrahim Fırat Balkaya [2], Deniz Emre [3], Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin [3] & Numan Akdoğan [4]

[1] Çevre Koruma ve Kontrol Kocaeli Üniversitesi
[2] Makine Mühendisliği Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
[3] Kimya Mühendisliği Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
[4] Fizik Gebze Teknik Üniversitesi
nevin.atalay@kocaeli.edu.tr

Özet

Sıvı emdirilmiş poroz kaygan yüzeyler (SLIPS) ilk olarak böcekçil Nepentles sürahi bitkisinden esinlenilerek 2011 yılında Aizenberg ve grubu tarafından süperhidrofobik yüzeylere alternatif olarak geliştirilmiştir. Her ne kadar süperhidrofobik yüzeyler birçok teknolojik alan ve uygulamada kullanılsada, yüksek sıcaklık, basınç, nem, hidrodinamik kesilme ve düşük yüzey gerilimli sıvılara maruz kalma durumunda, sıvıları iterek kaçma eğilimi gösteren sıkışmış havaya karşı direnç gösterir ve kendini yenileme özellikleri olmadığı için sıvı itici işlevleri bozulur ve yüzeyleri deforme olur. Bunun yanında SLIP yüzeyler; kendini yenileme-onarma, kendini temizleme, düşük temas açısı histeresisi, karışmayan sıvılara karşı süper iticilik ve basınç/dış etkilere karşı dayanıklılık gibi üstün performanslar sergilerler. Bu nedenle üstün birçok özelliği nedeniyle geniş araştırma alanı olan grafen kullanılarak sıvı emdirilmiş kaygan grafen yüzeyler üretilmiş ve performansları belirlenmiştir. Grafen yüzeyler, grafen oksit dispersiyonunun cam lameller üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanması ve Hidroiyodik asit+Asetik asit karışımında indirgenmesi ile üretilmiştir. Üretilen çok katmanlı grafen yüzeyler silikon yağı ile yağlanarak kaygan sıvı emdirilmiş grafen yüzeyler (SLIGS) üretilmiştir. Grafen yüzeylerde su damlasının 90º eğiklikte kaymadığı ve kendini yenilemediği, ancak SLIGS yüzeylerde üzerinde 7-10º eğiklikte su damlasının kaydığı ve kendini yenilediği belirlenmiştir. SLIG yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri ile grafen yüzeylerin iletkenlik değişimine bağlı olarak kayma açıları ve kayma hızları belirlenmiştir.

Problem Durumu

Yüzey-sıvı arasında düşük yapışmanın olduğu yüzeyler kendini temizleyen "süperhidrofobik" yüzeyler olarak tanımlanır [1] ve süperhidrofobik yüzeye bir su damlası bırakıldığında ve yüzey sadece birkaç derece eğildiğinde su damlası kolayca yuvarlanır veya kayar [2-4]. Bununla birlikte, kendini temizleyen yüzeyler, yüksek sıcaklık, basınç, nem, hidrodinamik kesilme ve düşük yüzey gerilimli sıvılara maruz kalma durumunda, sıvıları iterek kaçma eğilimi gösteren sıkışmış havaya karşı direnç gösterir ve kendini yenileme özellikleri olmadığı için sıvı itici işlevleri bozulur ve yüzeyleri deforme olur [5-7]. Süperhidrofobik yüzeylere alternatif olarak, 2011 yılında Aizenberg ve grubu tarafından böcekçil

Nepentles sürahi bitkisinin yüzeyinden esinlenilerek ilk kaygan sıvı emdirilmiş gözenekli yüzeyler (Slippery liquid-infused porous surface-SLIPS), epoksi reçinesi bazlı gözenekli yapıya Fluorinert FC-70 florlu yağlayıcısının emdirilmesi ile hazırlanmıştır [4]. Aizenberg ve grubunun geliştirdiği ilk SLIP yüzeyler; kendini yenileme, kendini onarma özelliklerine sahiptir ama, emdirilen sıvının kısa sürede buharlaşması, gözenekli yapılardan sızması ve kullanılan emdirme sıvısının oldukça pahalı olması gibi dezavantajlara sahiptir [4]. Sonraki çalışmalarda bu sıcak konu üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiş ve kendini yenileme, kendini temizleme, düşük temas açısı histeresisi, karışmayan sıvılara karşı süper iticilik ve basınç/dış etkilere karşı dayanıklı kaygan yüzeyler üretilmiştir[8-11]. SLIP yüzeylerin bu üstün performanslarından dolayı; kontrollü damla hareketi, yağ-su ayrımı, damla yoğunlaşması, sürtünmeyi azaltma, kirlilik önleyici, anti-buzlanma özelliği ve anti korozyon özelliği gibi birçok uygulama alanında kullanılmak üzere ilham verici çalışmalar yapılmıştır [9-11]. Ancak konu hala yenidir ve farklı malzemelerle üretilecek en üstün performanslı SLIP yüzeylerin tespitine ihtiyaç vardır. Bu bağlamda üstün birçok özelliği ve grafen kaygan yüzey üretimine yönelik literetürde birkaç çalışma olması nedeniyle grafen ana malzeme olarak seçilmiştir. Ayrıca Grafen üretim yöntemi grafen özelliklerini direkt etkilediği için bu çalışma hem grafen hemde grafen yüzey üretimi açısından literatürdeki çalışmalardan farklıdır.

Bu çalışma farklı iletkenlikte kolay ve ucuz olarak üretilen grafen yüzeylerine silikon yağı emdirilerek SLIG yüzey üretimi ve kayma performanslarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiş ve nihayetinde SLIG yüzeyler üretilmiştir.

Yöntem

Çok katmanlı Grafen yüzey üretimi; grafen oksit dispersiyonunun cam lameller üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanması ile üretilen grafen oksit yüzeylerinin hidroiyodik asit+asetik asit karışımında 75º sıcaklıkta kimyasal olarak indirgenmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Grafen oksit dispersiyonu literatürde yer alan Modifiye-Hummers metodu [12] geliştirilerek aşağıdaki adımlarda üretilmiştir:

- Grafitin, asit karışımı (sülfürik asit+fosforik asit) ve oksidant (potasyum permanganat) ortamında 50ºC de 1 gün reaksiyonu,
- Hidrojen peroksit ile reaksiyonun sonlandırılması ve grafit oksit karışımının eldesi,
- Üretilen grafit oksitin saflaştırılması için sırasıyla hidroklorik asit, etanol ve su ile 2 kez üst üste yıkanarak 9000 rpm de santrifüjlenmesi
- Grafit oksitte kalan metal safsızlıklarının uzaklaştırılması için pH=5 olana kadar diyaliz edilmesi sonucunda safsızlaştırılan grafit oksitin üretimi
- Grafit oksitin su ortamında ultrasonikasyon işlemiyle 8 saat tabakalandırılması ile 10 mg/mL konsantrasyonlu grafen oksit dispersiyonu üretilmiştir.

Grafen oksit yüzeylerin indirgenmesi ile üretilen çok katmanlı grafen yüzeyler, silikon yağı içerisine daldırılarak bekletilmiş ve ardından dik konumda fazla yağın uzaklaşması sağlanarak SLIG yüzeyler üretilmiştir.

Üretilen SLIG yüzeylerin performansını belirlemek için temas açısı cihazı kullanılarak kayma açısı ve kayma hızı belirlenmiştir. SLIG yüzeylerin kendini yenileme-onarma performans testleri, SLIG yüzeylere çizik atma ve ardından kayma açısında su damlası damlatılarak damlanın çizik yüzey üzerinden kayma davranışının kamera ve temas açısının değeri değişimi kontrol edilerek belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yüksek konsantrasyonlu grafen oksit dispersiyonundan farklı kalınlıklarda grafen oksit yüzeyler üretilmiştir. Grafen oksitin indirgenmesi ile grafen yüzeyler üretilmiştir. Grafen oksit ve grafen yüzeylerinin FTIR, XRD ve SEM analizleri ile kimyasal, yapısal ve morfolojik değişimleri tespit edilmiştir. Grafen oksitin indirgenmesi sonrasında üretilen grafen yüzeylerinin tabakalanma derecesinin arttığı yüzeylerin grafene özgü tabakalı lokal morfolojide yapılara sahip olduğu ve grafen oksite özgü oksijen içeren grupların yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre grafen yüzeylerin başarılı şekilde üretildiği doğrulanmıştır. Ayrıca kaplama kalınlığındaki değişime bağlı olarak grafen yüzeylerinin iletkenlik değişimleri 4-proplu iletkenlik cihazı ile ölçülmüş ve grafen yüzeylerinin elektriksel iletkenliklerinin 5-100 S/cm arasında değiştiği belirlenmiştir. Temas açısı cihazında grafen oksitin hidrofilik ve oksijen içeren grupların elimine edilmesi ile üretilen grafen yüzeylerinin ise hidrofobluk sınırına yakın temas açısı verdiği belirlenmiştir.

Grafen ve silikon yağı emdirilmiş grafen yüzeylerinde temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve yağ emdirme sonrasında üretilen SLIG yüzeylerin temas açsısı değerinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca Grafen yüzeyler üzerine 3, 5 ve 8 µm su damlası damlatılarak grafen yüzeyler 90º eğikliğe kadar eğildiğinde dahi su damlasının yüzeyden kaymadığı belirlenmiştir. Bunun yanında grafen yüzeylere silikon yağı emdirilmesi ile üretilen SLIG yüzeyler 7-10º kayma açısında kaymıştır. Farklı iletkenlikte grafen yüzeylerinden üretilen SLIG yüzeylerin kayma hızları iletkenlikle orantılı olarak artmıştır. Silikon yağı emdirilmesi ile üretilen SLIG yüzeylerin üzeri falçata ile çizildiğinde ve çizik atılan bölgeden su damlası kaydırıldığında damlanın yüzeye verilen deformansyondan etkilenmeden 3 sn içinde kendini yenilediği ve onardığı belirlenmiştir.

Bu çalışma 120M992 numaralı TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında desteklenerek gerçekleştirilmiş ve kongre kapsamında proje kapsamında gerçekleştirilen öncü çalışmalara yer verilmiştir. Bu çalışmanın devamında SLIG yüzeyler elektrikle uyarılarak damla hızı kontrolü gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle üretilen SLIG yüzeyler dış uyaran duyarlı kaygan yüzey uygulamalarında sıvı damlanın manipülasyonu yani belli bir yolda hızlandırılması, yavaşlatılması veya durdurulması amacıyla kullanılabilir olarak belirlenmiştir ve çalışma ile ilgili sonuçlar yayın aşamasındadır.

Sonuç olarak, üretilen SLIG yüzeyler farklı test sıvılarıyla damla manipülasyonu yapmak için ve elektriğin tetikleyici olarak kullanılacağı sensörlerin üretimi için kullanılabilmesi açısından önemli bir potansiyele sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Temas Açısı, Grafen, Sıvı Emdirilmiş Kaygan Yüzey, Kayma Açısı, Kayma Hızı

Kaynakça

[1] H. Yıldırım Erbil, A. Levent Demirel, Yonca Avci, Olcay Mert, Science (80) 299:1377–1380, 2003.

[2] D. Quéré, *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, no. 11, pp. 2495–2532, 2005.

[3] C. Neinhuis and W. Barthlott, *Ann Bot*, vol. 79, no. 6, pp. 667–677, 1997.

[4] T. S. Wong *et al.*, *Nature*, vol. 477, no. 7365, pp. 443–447, 2011.

[5] A. Tuteja *et al.*, *Science (1979)*, vol. 318, no. 5856, pp. 1618–1622, 2007.

[6] A. Lafuma and D. Quéré, *Nat Mater*, vol. 2, no. 7, pp. 457–460, 2003.

[7] Y. Liu, X. Chen, and J. H. Xin, *J Mater Chem*, vol. 19, no. 31, pp. 5602–5611, 2009.

[8] S. Yan *et al.*, *Chemical Communications*, vol. 55, no. 22, pp. 3274–3277, 2019.

[9] R. An, P. Fan, N. Yan, Q. Ji, G. Sunkulp, and Y. Wang, *Langmuir*, vol. 33, no. 42, pp. 11590–11602, 2017.

[10] J. Wang *et al.*, *Science Advances*, vol. 3, no. 6, pp. 1–8, 2017.

[11] P. Che, L. Heng, and L. Jiang, *Advanced Functional Materials*, vol. 27, no. 22, pp. 1–9, 2017.

[12] Marcano DC, Kosynkin D V., Berlin JM, et al ACS Nano 4:4806–4814, 2010.

BİYOBAZLI POLİ(GLİSEROL LEVULİNAT-KO-PROPİLEN MALONAT) BLOK KOPOLİESTERLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Zaid Kareem, Hürü Rabia Güleç & Ersan Eyiler*

Kimya Mühendisliği Çukurova Üniversitesi
eeyiler@gmail.com

Özet

Araştırmacılar, istenilen geçici şekle girip sonra dış uyarı ile tekrar orijinal şekline dönebilen şekil hafızalı polimerler üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu özelliğinden dolayı, akıllı kumaş, akıllı ambalaj, biyomedikal cihaz ve sensörler gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Yakın zamanda, özellikle biyomedikal alanında stent, dikiş ipliği, implant ve sonda malzemesi olarak tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, stent gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılabilecek, biyobazlı monomerlerden elde edilmiş yeni levulinik asit bazlı şekil hafızalı blok kopoliesterler geliştirilmiştir. Gliserol, 1,3-propandiol, levulinik asit ve malonik asit gibi biyobazlı asit/alkol monomerleri kullanılarak farklı molar oranlarının malzeme özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çapraz bağlı yapı elde etmek için yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve çift bağa sahip bir diğer biyobazlı monomer olan itakonik asit ve dikümil peroksit kullanılmıştır. Elde edilen poliesterlerin şekil geri kazanımı bakımından ümit verici şekil hafıza özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Tetikleme veya geçiş sıcaklığı, poliester bileşimi ile ayarlanıp kontrol edilebilmektedir. Potansiyel biyouyumluluk ve biyobozunurluk özellikleri, bu tür polimerleri biyomedikal cihazların yapımında kullanılmasında uygun hale getirmektedir.

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 220M112 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Problem Durumu

Araştırmacılar, istenilen geçici şekle girip sonra dış uyarı ile tekrar orijinal şekline dönebilen şekil hafızalı polimerler üzerine yoğunlaşmaktadır [1]. Bu özelliğinden dolayı, akıllı kumaş, akıllı ambalaj, biyomedikal cihaz ve sensörler gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Yakın zamanda, özellikle biyomedikal alanında stent, dikiş ipliği, implant ve sonda malzemesi olarak tercih edilmektedir [2].

Bununla birlikte günümüzde petrol rezervlerinin sınırlı ve tükeniyor olması, dışa bağımlılık ve petrol kaynaklı plastiklerin meydana getirdiği atıkların ciddi çevresel sorunlara sebep olması biyokütleden üretilen, yenilenebilir polimerlere olan ilgiyi artırmıştır [3]. Dünya Ekonomik Forumu'na göre döngüsel ekonomi için biyobazlı plastikler, 2019'da en çok gelişen, yükselen teknolojiler arasında birinci sıradadır. Biyokütle, fosil kaynaklardan elde edilen kimyasal yapıtaşlarını hatta daha fazlasını sağlayabilecek potansiyele sahiptir. Bu kimyasal yapıtaşları, dayanıklı ve yüksek performanslı malzemelerin üretilmesi için gereklidir [4].

Biyobazlı polimerlerin yapısal karakteristik özelliklerinden dolayı onların biyouyumluluk ve beklenen biyobozunurluk özellikleri, onları özellikle biyomedikal uygulamalar için uygun yapmaktadır. Bu arada, enerji, kaynaklar ve ciddi çevresel problemler günümüzde hayatımızı derinden etkilemektedir. Yenilenebilir kaynakların kullanımı ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltma konuları hakkında birçok bilim adamı tarafından dünyanın dikkati çekilmiştir. Sonuç olarak, biyokütle veya onların türevlerinden geliştirilen şekil hafızalı polimerler, büyük öneme sahiptirler [5]. Yeni geliştirilen biyouyumlu ve biyobozunur bu tür polimerler, literatürde yerini almaktadır. Biyokütleden türetilen bu polimerler rapor edilmesine rağmen, endüstriyel olarak bol miktarda üretilenleri kısıtlıdır [6].

Yöntem

Bu çalışmada, stent gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılabilecek, biyobazlı monomerlerden elde edilmiş yeni levulinik asit bazlı şekil hafızalı blok kopoliesterler erime polikondenzasyonu ile geliştirilmiştir. Gliserol (GLY), 1,3-propandiol (PDO), levulinik asit (LA) ve malonik asit (MA) gibi biyobazlı asit/alkol monomerleri kullanılarak farklı molar oranlarının malzeme özelliklerine etkisi incelenmiştir. Üç adımda sentezde, ilk önce gliserol/levulinik asit ve 1,3-propandiol/malonik asitle ayrı ayrı reaksiyona sokularak homopolimerler hazırlanmıştır. Ardından, hazırlanan homopolimerler balonda karıştırılıp polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlı yapı elde etmek için yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve çift bağa sahip bir diğer biyobazlı monomer olan itakonik asit (IA) ve çapraz bağlayıcı ajanı olarak dikümil peroksit (DCP) kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında yeni biyobazlı, çapraz bağlı kopoliesterlerin tasarımı önerilmektedir.

Polimerlerin kimyasal analizi, bir Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) ile yapılmıştır. Isıl özelliklerin belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) analizleri kullanılmıştır. DSC, hava geçirmez-alüminyum kaplar kullanılarak belirlenen sıcaklık aralığında iki ısıtma ile gerçekleştirilmiştir. DSC analizi ile numunelerin erime sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığı gibi ısıl özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir. Şekil hafıza özellikleri ise şekil hafıza testleri ile incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

GLY, PDO, LA ve MA monomerlerinden elde edilen homopolimerlerin polikondenzasyonu sonucu çeşitli özelliklere sahip blok kopoliesterler sentezlenmiştir. IA'den gelen çift bağdan dolayı sentezlenen kopoliesterlerin DCP ile serbest radikal çapraz bağlanması mümkün olmuştur. Çapraz bağlanan kopoliesterler geçiş sıcaklıklarının üzerinde elastomerler gibi davranmaktadır. FTIR analiz sonuçlarına göre biyobazlı monomerlerden başarılı bir şekilde çapraz bağlı kopoliesterlerin sentezlendiği görülmüştür. Özellikle çapraz bağlanmadan önce ve sonra polimerlerde bulunan çift bağdaki değişim incelenmiş ve rapor edilmiştir. Çift bağı işaret eden 1638 cm-1'deki C=C piki, çapraz bağlanmadan sonra azalmıştır. DSC ile incelenen polimerlerin yaklaşık -24 °C'de bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu bulunmuştur. Ancak, erime sıcaklığı tespit edilmemiştir. Bu nedenle camsı geçiş sıcaklığı, tetikleme sıcaklığı olarak kullanılmıştır. TGA sonuçlarına göre elde edilen poliesterlerin %50 ağırlık kaybı yaklaşık 380 °C'de olmuştur. Ayrıca, ısıl bozunmadan sonra geriye kalan kül miktarı yaklaşık % 6,2 civarıdır. Tek kademede gerçekleşen ısıl bozunma, elde edilen çapraz bağlı polimerlerin saflığını

yani başka (yan) polimerleri içermediğini göstermektedir. Şekil hafıza davranışı, kopoliesterlerin camsı geçiş sıcaklığının altına soğutulması ve üzerine ısıtılması ile aktive edilmektedir. Bu kopoliesterler, bu sıcaklığın üzerinde kalıcı şekilde yumuşak lastik gibi davranırken dış etki ile geçici bir şekle sokulabilmektedir. Deformasyona uğramış kopoliesterler, bu sefer bu sıcaklığın altına soğultulduğu zaman ise geçici şeklini her hangi bir kuvvet olmadan koruyabilmektedir. Bununla birlikte, tekrar sıcaklık yükseltildiğinde ise numuneler hızlı bir şekilde orijinal şekillerine dönmektedir. Elde edilen poliesterlerin şekil geri kazanımı bakımından ümit verici şekil hafıza özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Tetikleme veya geçiş sıcaklığı, poliester bileşimi ile ayarlanıp kontrol edilebilmektedir. Potansiyel biyouyumluluk ve biyobozunurluk özellikleri, bu tür polimerleri biyomedikal cihazların yapımında kullanılmasında uygun hale getirmektedir. İleriki çalışmalarda, çapraz bağlanmış kopoliesterlerin mekanik testleri, in vitro bozunma çalışmaları ve biyouyumluluk testleri yapılacaktır.

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 220M112 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kopoliesterler, Biyobazlı Polimerler, Levulinik Asit, Şekil Hafıza, Biyomedikal Uygulamalar

Kaynakça

[1] Hager, M.D., Bode, S., Weber, C. and Schubert, U.S. 2015. Shape memory polymers: past, present and future developments. Progress in Polymer Science. 49, 3-33.

[2] Hardy, J. G., M. Palma, S. J. Wind and M. J. Biggs (2016). "Responsive Biomaterials: Advances in Materials Based on Shape-Memory Polymers." Advanced Materials 28(27): 5717-5724.

[3] Iwata, T. 2015. Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics. Angew. Chem. Int. Ed. 54 (11), 3210-3215.

[4] Llevot, A., P. K. Dannecker, M. von Czapiewski, L. C. Over, Z. Söyler and M. A. Meier (2016). "Renewability is not Enough: Recent Advances in the Sustainable Synthesis of Biomass-Derived Monomers and Polymers." Chemistry-A European Journal 22(33): 11510-11521.

[5] Guo, B., Chen, Y., Lei, Y., Zhang, L., Zhou, W.Y., Rabie, A.B.M. and Zhao, J. 2011. Biobased poly (propylene sebacate) as shape memory polymer with tunable switching temperature for potential biomedical applications. Biomacromolecules. 12(4), 1312-1321.

[6] Yamashiro, M., K. Inoue and M. Iji (2008). "Recyclable shape-memory and mechanical strength of poly (lactic acid) compounds cross-linked by thermo-reversible Diels-Alder reaction." Polymer journal 40(7): 657-662.

TERPEN-ESASLI MONOMERLERİN ŞEKİLCE KARARLI POLİMER/PALMİTİK ASİT KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN HAZIRLANMASINDA KULLANIMI

Burcu Kekevi [1], Hatice Hande Mert [2], Mehmet Selçuk Mert [3] & Emine Hilal Mert [4,*]

[1] Malzeme ve Malzeme Işleme Teknolojileri Yalova Üniversitesi, Yalova Meslek Yüksekokulu
[2] Kimya Mühendisliği Yalova Üniversitesi
[3] Enerji Sistemleri Mühendisliği Yalova Üniversitesi
[4] Polimer Malzeme Mühendisliği Yalova Üniversitesi
hmert@yalova.edu.tr

Özet

Petrol kaynaklarının giderek tükenmesi sebebiyle sürdürülebilir polimerler giderek artan bir ilgi görmektedir. Terpenler bitki ve çiçeklerde bulunan esans yağlarının başlıca bileşenleridir. Koku, kozmetik, ilaç ve gıda endüstrisi gibi uygulama alanlarında sıklıkla karşımıza çıkan terpenler, doymamışlık içeren kimyasal yapıları nedeniyle son yıllarda polimer sentezinde de büyük bir ilgi görmektedirler. Bu çerçevede monosiklik bir terpen türevi olan d-limonen, iki adet çift bağı ile, yenilenebilir polimerlerin sentezi için uygun bir monomerdir. Ancak d-limonen polimerizasyonunda, düşük monomer-polimer dönüşümü gerçekleştiğinden, yüksek molekül ağırlığına sahip veya çapraz-bağlı limonen homo- ve kopolimerlerinin sentezi araştırmaların odak noktasıdır.

Bu çalışmanın hedefi, d-limonenin yüksek oranda çapraz-bağlı ve gözenekli polimerlerin hazırlanması amacıyla yüksek iç fazlı emülsiyon şablonları içerisinde serbest radikal çapraz-bağlanmasının gerçekleştirilmesidir. Bu çerçevede, d-limonenin etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ile çapraz-bağlanması yoluyla gözenekli termoset polimer partikülleri elde edilmiştir. Elde edilen partiküllerin kimyasal yapısı, ısıl ve morfolojik özellikleri araştırılmıştır.

Hazırlanan polimerler, potansiyel uygulama alanının belirlenmesi amacıyla solar pasif ısıtma uygulamalarında kullanılabilecek şekilce kararlı kompozit faz değiştiren malzemelerin (FDMlerin) eldesinde destek matrisi olarak kullanılmıştır. Bu amaçla organik FDM sınıfında yer alan bir yağ asidi olan palmitik asit ($C_{16}H_{32}O_2$) seçilmiştir. Palmitik asit, d-limonen ve EGDMA esaslı polimer partiküllerine impregnasyon yaklaşımı ile yüklenmiştir. Hazırlanan kompozit FDMlerin kimyasal, ısıl ve morfolojik özellikleri ayrıntılı olarak araştırılmıştır.

Problem Durumu

D-limonen diğer bütün terpenlerin içinde muhtemelen en çok bilinen ve bol olan terpen bileşiğidir ve yıllık üretiminin yüz binlerce ton olduğu tahmin edilmektedir [1]. Hem bitkisel kökenli oluşu hem doğada bol bulunması hem de kimyasal yapısının sağladığı avantajlardan ötürü biyo-bazlı monomer olarak d-limonen ve türevlerini kullanarak yeni polimerik malzemelerin sentezi oldukça ilgi

çekmektedir. Sentetik monomerlere alternatif olarak d-limonen ilavesinin sürdürülebilirlik ve katma değer açısından avantajlarına odaklanılarak d-limonen-esaslı çeşitli polimerlerin sentezine ilişkin çalışmalar literatürde bildirilmiştir [2-4]. Bu kapsamda, yüksek dönüşüm ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesini sınırlayan zorlayıcı reaksiyon şartlarına rağmen sürdürülebilir yapı taşı olarak limonenin doğrudan kullanımını odak noktasına alarak farklı polimerizasyon yöntemlerinin uygulanması ile gerçekleştirilen çeşitli literatür araştırmaları mevcuttur. Ancak yüksek iç fazlı emülsiyon kalıplama yaklaşımı ile bir yapı yaşı olarak d-limonen kullanılması ve gözenekli polimerlerin sentezine ilişkin literatürde rapor edilmiş çalışma sayısı yalnızca 2'dir [5,6]. Bununla birlikte d-limonenden türetilmiş gözenekli bir polimer matrisin ısıl enerji depolama amacıyla şekil kararlı kompozit bir FDMnin hazırlanmasında kullanımına ilişkin literatürde mevcut olan herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada sürdürülebilir biyo bazlı bir terpen bileşiği olan d-limonen yapı taşı olarak kullanılarak, sızdırmazlık özelliği sergileyen ve güneş enerjisine yönelik gizli ısı depolama uygulamalarında kullanılabilecek kompozit FDMlerin hazırlanması ve elde edilen malzemelerin ısıl özelliklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. FDM olarak katı-sıvı faz geçişi gösteren ve organik FDM sınıfında yer alan palmitik asit seçilmiştir. Palmitik asit, yüksek erime gizli ısısı, uygun erime sıcaklığı (~64 °C), toksik olmama, korozif olmama, yüksek ısıl/kimyasal kararlılık gibi avantajlarıyla öne çıkan bir yağ asididir [7]. Bununla birlikte, uygulamada, katıdan sıvıya sızıntı nedeni ile uygun bir matris ile sınırlandırılarak yapıca kararlı bir hale getirilmesi gerekmektedir.

Yöntem

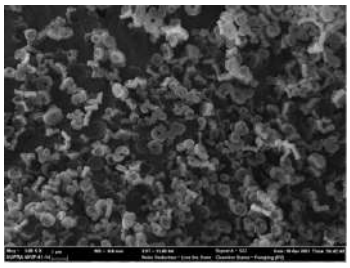
Gözenekli polimer partikülleri yağ-içinde-su türündeki yüksek iç fazlı emülsiyonların çapraz-bağlanması yolu ile hazırlanmıştır. Bu çerçevede, 1:1 oranında d-limonen ve EGDMA monomer karışımı ile yüzey aktif madden oluşan yağ karışımına radikal başlatıcı içeren su fazı kontrollü bir şekilde eklenerek yüksek iç fazlı emülsiyonlar hazırlanmıştır. Ardından hazırlanan emülsiyonlar uygun kalıplara aktarılarak 60ºC'deki bir etüvde çapraz-bağlanma reaksiyonunun tamamlanması için 24 sa bekletilmiştir. Gözenekli polimer partikülleri 24 sa sonunda etüvden çıkarılan partiküllerin etanol ile ekstrakte edilmesinin ardından uygulanan vakum altında kurutma işlemi sonucunda elde edilmiştir. Elde edilen polimer partiküllerinin kimyasal yapısı FTIR ile, gözenek morfolojisi ise SEM ile incelenmiştir.

Elde edilen gözenekli polimer desteklerine FDM olarak seçilen palmitik asit impregnasyon yöntemi ile tek adımda yüklenmiştir. Ardından hazırlanan şekilce kararlı kompozit FDM'lerin kimyasal yapısı FTIR ile incelenmiş, spesik yüzey alanları Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla ölçülmüş, morfolojik özellikleri SEM ile araştırılmış, enerji depolama özellikleri ve ısıl kararlılıkları ise DSC ve TG analizleri ile belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma ile sürdürülebilir bir bileşiğin yapı taşı olarak kullanılması ile gözenekli polimer partiküllerin hazırlanması açıklanmıştır. Bu amaçla göreceli olarak hızlı, ucuz ve toksik kimyasalların minimal düzeyde kullanıldığı emülsiyon kalıplama yaklaşımı kullanılmıştır. Sonuç olarak monomer bileşiminde %50'yi bulan yüksek bir oranda d-limonen kullanılarak yüksek oranda çapraz-bağlı gözenekli polimer partikülleri elde edilmiştir (Şekil 1). Ayrıca, elde edilen gözenekli polimer

partikülleri sızdırmazlık özelliği kazandırılması amacıyla kompozit FDM hazırlanmasında matris olarak kullanılmıştır. Bu amaçla palmitik asitin destek matrisin gözeneklerine başarılı bir şekilde yüklenmesi ile kompozit FDMler hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen FTIR ve SEM analizleri ile palmitik asidin d-limonen ve EGDMA esaslı destek matrislerine başarılı bir şekilde nüfus ettiği ortaya koyulmuştur. Karşılaştırmalı FTIR analizlerinde, kompozit FDMlere ait spektrumlarda palmitik asitin yapısal gruplarına işaret eden absorpsiyon pikleri ile kimyasal yapı doğrulanmış, diğer yandan SEM görüntülerinde polimer partiküllerin gözeneklerinde FDM varlığına işaret eden değişimler tespit edilmiştir. Ayrıca spesfik yüzey alanı ölçümleri sonucunda, impregnasyon sonrası yüzey alanı değerlerinde görülen azalma polimer gözeneklerinde palmitik asitin varlığını doğrulamıştır. Isıl enerji depolama özelliklerinin belirlenmesi için yapılan DSC analizleri ile erime ve donma sıcaklıkları ve gizli ısıları belirlenmiş, elde edilen veriler temelinde FDM katılım oranı (%) hesaplanmıştır. Buna göre elde edilen yapıca kararlı kompozit FDMlerin erime ve donma pik sıcaklıkları sırasıyla 60,7-63,3°C ve 55,6-57,4 °C arasında değişiklik gösterirken, en yüksek erime gizli ısısı 77,4 J/g olarak tespit edilmiştir. En yüksek FDM katılım oranı ise % 62,9 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen şekilce kararlı sızdırmaz özellikteki kompozit FDMlerin sahip oldukları gizli ısıl enerji depolama özellikleri (64,1-77,4 J/g) ve uygun faz geçiş sıcaklıkları (60,7-63,3°C) ile güneş enerjisi kaynaklı pasif ısıtma uygulamaları için aday malzemeler oldukları görülmüştür.



Şekil 1. D-Limonen esaslı polimer partiküllerinin SEM görüntüsü

Anahtar Kelimeler: Terpen, faz değiştiren malzeme, palmitik asit, Isıl enerji depolama

Kaynakça

[1] E. Alehosseini, S. Mahdi, J. Hoda, S. Tabarestani, Production of d-limonene-loaded Pickering emulsions stabilized by chitosan nanoparticles, Food Chemistry 354, 2021, 129591.

[2] M.R. Thomsett, J.C. Moore, A. Buchard, R.A. Stockman, S.M. Howdle (2019) New renewably-sourced polyesters from limonene-derived monomers. Green Chem 21:149–156.

[3] Rehman A, López Fernández AM, GunamResul MFM, Harvey A (2019) Highly selective, sustainable synthesis of limonene cyclic carbonate from bio-based limonene oxide and CO2: a kinetic study. J Util CO2 29:126–133.

[4] Mario Modena, R. B. Bates, And C. S. Marvel, Some Low Molecular Weight Polymers Of D-Limonene and Related Terpenes Obtained By Ziegler-Type Catalysts, Journal Of Polymer Science: Part A 3, 949-960 (1965).

[5] Burcu Kekevi, Synthesis and Characterization of Bio-Derived Monoliths, BSEU Journal of Science 8(2), 826-832, 2021.

[6] Stanko Kramer, Nika Skušek, Peter Krajnc, Terpenes as natural building blocks for the synthesis of hierarchically porous polymers: Bio-based polyHIPEs with high surface areas, Polym. Chem., 2023,14, 1330-1338.

[7] Kai Wang, Ting Yan, Y.M. Zhao, G.D. Li, W.G. Pan, Preparation and thermal properties of palmitic acid @ZnO/Expanded graphite composite phase change material for heat storage, Energy, Volume 242, 2022, 122972.

SELÜLOZ NANOKRİSTAL SÜSPANSİYONLARININ ÇAPRAZ AKIŞ FİLTRASYONU İLE YÜZEYDE BİRİKTİRİLMESİ İLE KOLESTERİK MEMBRAN HAZIRLANMASI

Berk Can Içten*, Pınar Zeynep Çulfaz Emecen & Emre Büküşoğlu

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
berkcanicten@hotmail.com

Özet

Selüloz doğada bol miktarda bulunan ve organik solventlerde çözünürlüğü düşük olan bir polimerdir. Bu özellikleri, selülozun membran üretim süreçlerine entegre edilmesini önemli hale getirmektedir. Bu çalışmada TEMPO ((2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl) oxyl) ile oksitlenmiş ve bu şekilde yüzeylerine karboksil grupları eklenmiş olan selüloz nanokristal süspansiyonları ile bir destek yüzeyi üzerinde çapraz akışlı filtrasyon ile kolesterik davranış gösteren membranlar geliştirilmiştir. Membran hazırlanma aşamasında yüzeye biriktirilen selüloz nanokristaller gümüş nitrat ve potasyum persülfat ile çapraz bağlanarak membranın stabilizasyonu sağlanmıştır. Yapının çapraz bağlanması önce süspansiyon halinde karakterize edilmiş, jel oluşumunun gözlenmesi sonucu çapraz bağlamanın başarılı olduğu sonucuna varılmıştır. Jel oluşumu ile sonuçlanan çapraz bağlama karışımlarından potasyum persülfatın minimumda tutulduğu, kütlece %0,15 potasyum persülfat ve %0,36 gümüş nitrat ile çapraz bağlanmış olan membranların 5 kDa molekül ağırlığında mavi dekstran ayrımında kullanılması sonucunda %95 red değeri elde edilmiş olup, membranlar 5 gün boyunca test edildiklerinde stabil kaldıkları gözlemlenmiştir. Bir diğer stabilizasyon yöntemi olan yüksek derişimde alüminyum klorür ile fiziksel stabilizasyon ile karşılaştırılmıştır. Çapraz bağlama ile üretilmiş oran alüminyum klorür filtrasyonu stabilizasyonu ile benzer stabilite gösterirken filtrasyon performansında artış gözlenmiştir.

Problem Durumu

Selüloz doğada bolca bulunan bir malzemedir. Selüloz nanokristaller genel olarak sülfürik asit hidrolizi ile selüloz üzerinde olan amorf kısımların çözülmesi ve kristal bölgelerin açığa çıkarılması ile elde edilmektedir. Elde edilen kristaller çubuk şeklinde, yüksek en boy oranı, yüksek mekanik ve kimyasal dayanım, ilginç optik özelliklere sahip olup ayrıca fonksiyonlanabilir yüzeyleri bulunmaktadır. Selüloz nanokristallerinin bu özelliklerinin yanında selülozun organik çözücülerdeki düşük çözünürlüğü bu malzemeyi organik solventte nanofiltrasyon işlemlerinde önemli bir malzeme haline getirmiştir [1]. Selülozun düşük çözünürlüğü membran hazırlandıktan sonraki dayanım konusunda işlevsel olmak ile birlikte polimerik membran üretim yöntemlerinde genellikle polimerin bir çözücüde çözülmesi gerektiğinden negatif bir özelliktir. Sonuç olarak selüloz ile üretilecek membranların üretimi için yeni metotlarının geliştirilmesi önemlidir.

Bu çalışmada çapraz akışlı filtrasyon ile TEMPO- selüloz nanokristallerinin yüzeyde biriktirilmesi ile bir membran üretim yöntemi gösterilmiştir. Membran üretimi sırasında selüloz nanokristal

süspansiyonlarına sodyum klorür eklenmiş olup, elde edilen membranlar selüloz nanokristallerin bir diğer önemli özelliği olan sıvı kristal davranışını göstermiştir.

Yöntem

Selüloz nanokristal süspansiyonu sülfürik asit hidrolizi yöntemi ile hazırlanmıştır. Süspansiyonların hazırlanması sırasında asit konsantrasyonu sıvı fazda %50 olarak yapılmış olup, reaksiyon 45 °C'de 30 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Elde edilen selüloz nanokristal süspansiyonu 1 gram kuru selüloz nanokristal için 0,0295 g TEMPO, 0,324 g sodyum bromür, 17.6 ml %4,1'lik sodyum hipoklorit ile oda sıcaklığında 3 saat boyunca TEMPO oksidasyon reaksiyonuna sokulmuştur. TEMPO oksidasyonu sırasında ortam pH'ı 10-10,5 arasında tutulmuştur. Hidroliz ve TEMPO oksidasyonunun ardından süspansiyon pH'ı 1.5 altına indirilmiş ve ultra saf suya karşı diyalize sokularak safsızlıklardan arındırılmıştır.

Elde edilen süspansiyonlar kütlece %0,08 ile %0,3 arasında potasyum persülfat ile %0,12 ile %0,36 arasında gümüş nitrat kullanılarak çapraz bağlanmış [2] ve çapraz bağlanma sonucu elde edilen süspansiyonların jelleşmesi frekans taraması yöntemi ile koni ve plaka aparatı bağlanış olan Anton Paar MCR 302 reometre ile karakterize edilmiştir.

Membran üretimi için %0,15 TEMPO selüloz nanokristal süspansiyonuna 100 mM sodyum klorür eklenmiş ve Sterlitech CF042 çapraz akış hücresinde filtrasyon ile yüzeye yerleşim yapılmıştır. Elde edilen membranların saf su geçirgenliği ve mavi dekstran (5 kDa) red değerleri aynı hücrede gerçekleştirilmiştir. Ardında hücreden çıkarılan membranların ıslakken Olympus BX53M polarize optik mikroskop ile görüntüleri, kuruduktan sonra ise TESCAN VEGA 3 ile taramalı elektron mikroskop görüntüleri alınmıştır.

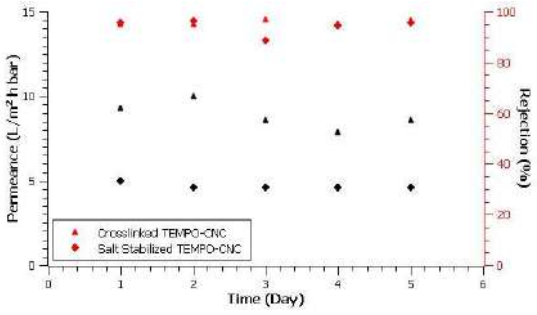
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sülfürik asit hidrolizi ile oluşturulan selüloz nanokristal süspansiyonlarının ortalama uzunluğu 122±38 nm ve ortalama genişliği 10±2 nm olarak bulunmuştur. Bu süspansiyonların sülfat yarım ester eklenmesi sonucu yükü iletkenliğe bağlı titrasyon ile 393,9±34,4 mmol/kg olarak ölçülmüştür [3]. TEMPO oksidasyonu sonrasında parçacık boyutu tekrar ölçülmüş ve uzunluğu 113±17 nm ve genişliği 8±2 nm olarak bulunmuştur. Yüzey yükü ise sülfat yarım ester miktarına bağlı olarak 388±8 mmol/kg ve eklenen karboksil miktarın bağlı olarak 500±40 mmol/kg olarak bulunmuştur. TEMPO oksidasyonu sonucu parçacık boyutunun değişmemesi gerektiğinden literatürde de bahsedilmektedir [4].

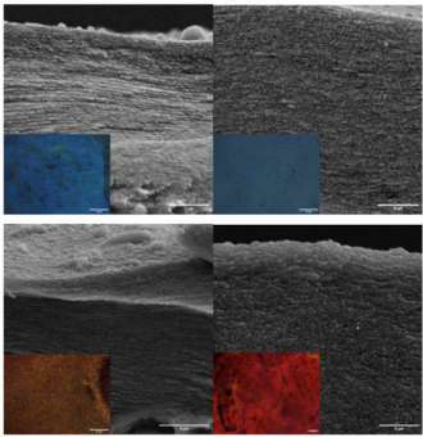
Jel oluşumu son süspansiyonun elastik modülünün (G') ve kayıp modülünün (G") birbiri ile karşılaştırılması ile karakterize edilmiştir. Deneyler sırasın TEMPO selüloz nanokristal süspansiyon konsantrasyonu %2,1 olarak kullanılmış ve 2 saat çapraz bağlama sonucunda elde edilen süspansiyonlar reometre ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda potasyum persülfat miktarının kütlece %0,15 olduğu durumda kullanılan %0,12-%0,36 gümüş nitrat konsantrasyonunda jelleşmenin olduğu, persülfat miktarının %0,08 olarak tutulduğu durumda ise %0,12 gümüş nitrat konsantrasyonu dışındaki konsantrasyonlarda jelleşmenin gözlemlendiği görülmüştür. Bunun yanında, gümüş nitrat veya

potasyum persülfat miktarının arttırıldığı durumda elde edilen hem kayıp hem de depolama modülünün arttığı, bu artışın kristallerin birbiri ile çapraz bağlama sonucu artan etkileşimi sonucu olduğuna karar verilmiştir. Testlerde kullanılmış olan yüksek potasyum persülfatın membran üretiminde kullanılacak olan destek üzerinde test edilmesi sonucu desteğin hasar gördüğü gözlenmiştir. Bu gözlem sonucunda membran üretim testlerinde 0,08% potasyum persülfat ve %0,36 gümüş nitrat kullanılmasına karar verilmiştir.

Membran üretimi için %0,15 TEMPO selüloz nanokristal destek yüzeyi üstüne filtrelenmiştir. Filtrelenmesi sırasında çapraz akış hızı 62 ml/dk olarak seçilmiştir. Biriktirme 0,8 ve 1 barda yapılmış ve sınırlayıcı akı 7,15±2,46 L/m2h olarak bulunmuştur. 1 barda kararlı hal elde edildiği durumda elde edilen son yapı planlanmış olan kütlece %0,36 gümüş nitrat ve %0.08 potasyum persülfat ile bağlanmıştır. Elde edilen membranlar 8,9±0,9 L/m2h saf su geçirgenliği ve %95,9±1.0 mavi dekstran (5 kDa) reddi göstermiş ve 5 gün stabil olarak kalmıştır. Aynı membran sadece AlCl3 ile stabilize edildiğinde ise 4.7±0.2 L/m2s saf su geçirgenliği ve %94,2±3.2 mavi dekstran (5 kDa) reddi göstermiştir [5]. Membranların polarize optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde renkli oldukları gözlenmiştir. Taramalı elektron mikroskop görüntülerinde ise Bouligand kemerleri gözlenmiştir [6]. Bu iki karakteristik özellik elde edilen membranların kolesterik yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. 100 mM sodyum klorür eklenmiş %0.15 konsantrasyonda TEMPO selüloz nanokristallerin yüzeye biriktirilmesi ile elde edilen membranların alüminyum klorür ve çapraz bağlama sonucu uzun dönem stabilite testi.



Şekil 2. Membranların ıslak hallerinin polarize mikroskop görüntüleri ve kuru hallerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.

Anahtar Kelimeler: Ultrafiltrasyon; Selüloz Nanokristal; Sıvı Kristal; Çapraz Akış; Çapraz Bağlama; Kolesterik

Kaynakça

[1] Y. Habibi, L. A. Lucia, ve O. J. Rojas, "Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications", Chem Rev, c. 110, sy 6, ss. 3479-3500, Haz. 2010, doi: 10.1021/cr900339w.

[2] G. Weng, Y. Huang, S. Thanneeru, H. Li, A. Alamri, ve J. He, "Cross-linking of COOH-containing polymers using Ag(i)-catalyzed oxidative decarboxylation in aqueous solution", Soft Matter, c. 13, sy 29, ss. 5028-5037, 2017, doi: 10.1039/c7sm00825b.

[3] S. Beck, M. Méthot, ve J. Bouchard, "General procedure for determining cellulose nanocrystal sulfate half-ester content by conductometric titration", Cellulose, c. 22, sy 1, ss. 101-116, Şub. 2015, doi: 10.1007/s10570-014-0513-y.

[4] C. Fraschini, G. Chauve, ve J. Bouchard, "TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose nanocrystals (CNCs)", Cellulose, c. 24, sy 7, ss. 2775-2790, Tem. 2017, doi: 10.1007/s10570-017-1319-5.

[5] C. Kocaman, E. Bukusoglu, ve P. Z. Culfaz-Emecen, "Controlling Ultrafiltration Membrane Rejection via Shear-Aligned Deposition of Cellulose Nanocrystals from Aqueous Suspensions", ACS Appl Mater Interfaces, c. 13, sy 30, ss. 36548-36557, Ağu. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c09815.

[6] J. Majoinen, E. Kontturi, O. Ikkala, ve D. G. Gray, "SEM imaging of chiral nematic films cast from cellulose nanocrystal suspensions", Cellulose, c. 19, sy 5, ss. 1599-1605, Eki. 2012, doi: 10.1007/s10570-012-9733-1.

ŞEKİLCE KARARLI TETRADEKANOİK ASİT İÇERİKLİ KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

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

Enerjinin korunumu ve enerji arz/talebinin dengelenmesi konusunda ısıl enerji depolama uygulamaları önemli bir yer tutmaktadır. Faz değiştiren malzemeler (FDMler), ısıl enerjinin gizli ısı formunda faz değişimi süresince depolanmasını sağlayan fonksiyonel malzemelerdir. FDMler tekstil, gıda, inşaat, medikal, elektrik elektronik gibi farklı alanlardaki enerji depolama uygulamalarında kullanım potansiyeline sahip malzemelerdir. Ancak bu malzemelerin verimli bir şekilde kullanılabilmeleri için faz dönüşümü esnasında görülebilecek hacim değişimi, sızdırma ve düşük ısıl iletkenlik gibi dezavantajlarının giderilmesi gerekmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, bu malzemelerin kapsülasyonu veya uygun bir matriste sınırlandırılması, ısıl dayanımının arttırılması ve yüksek ısı tranferi için ısıl iletkenliğinin çeşitli katkılarla iyileştirilmesi konularına odaklanılmıştır.

Bu çalışmada, organik FDM sınıfından bir yağ asidi olan tetradekanoik asit ($C_{14}H_{28}O_2$) içerikli şekilce kararlı kompozit FDMler hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak şekilce kararlı FDMlerin hazırlanması için destek matrisi olarak kullanılmak üzere yüzeyi modifiye edilmiş kalsit partikülleri ile stabilize edilmiş polidisiklopentadien (poliDCPD) esaslı gözenekli polimerler yüksek iç fazlı emülsiyon kalıplama yöntemiyle sentezlenmiştir. Herhangi bir partikül içermeyen polimer destek malzemeleri de benzer prosedürle elde edilmiştir. Polimer destek malzemelerine tetradekanoik asitin impregnasyon yöntemiyle yüklenmesiyle tetradekanoik asit esaslı şekilce kararlı kompozit FDMler elde edilmiştir. Elde edilen kompozit FDMlerin morfolojik, kimyasal ve ısıl özellikleri karakterize edilmiştir.

Problem Durumu

FDMler pek çok alanda ısıl enerjinin depolanmasında kullanılan akıllı malzemelerdir [1]. Bu malzemelerin enerji depolama sistemlerinde kullanılabilmeleri için termodinamik, kimyasal ve ekonomik bakımdan birtakım kriterleri karşılaması gereklidir. Bu malzemelerin seçiminde sahip oldukları ısı depolama kapasitesi ve faz geçiş sıcaklığı kullanım alanının belirlenmesindeki en önemli kriterlerdir. Organik esaslı FDMler yüksek erime gizli ısısına sahip olmaları, kimyasal kararlılıkları, korozif ve zehirli olmamaları gibi avantajlarıyla öne çıkmaktadır [2]. Ancak bu malzemelerin termal iletkenliklerinin düşük olması ve erime-kristallenme faz dönüşüm periyodu esnasında görülebilecek sızdırma problemi kullanımları açısından kısıtlayıcı olmaktadır [3]. Diğer yandan bu malzemelerin

çeşitli yaklaşımlarla bu dezavantajlarının giderilmesi mümkündür. Sızdırma sorunu bu malzemelerin uygun bir polimerik kabukla mikro/nano enkapsülasyonu yoluyla önlenebileceği gibi, bu malzemelerin yapıca kararlılığı gözenekli bir destek malzemesine entegrasyonuyla da sağlanabilmektedir [4].

Bu çalışmada, parafin olmayan organik FDM sınıfında yer alan tetradekanoik asitin poliDCPD esaslı gözenekli polimer destek malzemesinde sınırlandırılarak şekilce kararlılığının sağlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikle emülsiyon kalıplama yaklaşımıyla gözenekli polimer destek malzemeleri üretilmiş ve sonrasında FDM olarak seçilen bir yağ asidi olan tetradekanoik asitin gözenekli malzemeye impregnasyonu gerçekleştirilmiştir.

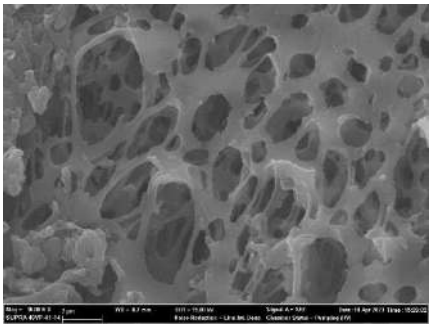
Yöntem

Şekilce kararlı kompozit FDMlerin eldesinde kullanılacak destek malzemeleri Pickering-HIPE olarak adlandırılan ve katı partiküllerle stabilize edilen yüksek iç fazlı emülsiyonların polimerleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla stabilize edici katı partiküller olarak kalsit partikülleri seçilmiş ve bu partiküllerin kriyoskopik yöntemle yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Yüzey modifiye kalsit partikülleri varlığında hazırlanan DCPD-içinde-su konsantre emülsiyonlarından halka açılması metatez polimerizasyonu (ROMP) ile poliDCPD-esaslı makrogözenekli polimer destek malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen çapraz-bağlı poliDCPD'lere uygulanan ekstraksiyon ve kurutma işlemleri sonucunda gözenekli destek malzemeleri elde edilmiştir. Elde edilen destek malzemelerinin gözenek yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş, spesifik yüzey alanı ise N2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile belirlenmiştir. Kaydedilen SEM görüntüleri kullanılarak destek malzemelerinin gözenek boyut analizi gerçekleştirilmiştir. Ardından hazırlanan gözenekli destek malzemelerinin mekanik dayanımı tek-eksenli basma testi ile araştırılmıştır. Şekilce kararlı FDMler ise poliDCPD-esaslı gözenekli destek malzemelerine FDMnin tek-adımda emdirme yaklaşımı ile yüklenmesi yolu ile hazırlanmıştır. Ardından elde edilen şekilce kararlı FDMlerin kimyasal yapısı Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi ile araştırılmıştır. Hazırlanan şekilce kararlı FDM'lerin ısıl özellikleri ve ısıl enerji depolama kapasitesi diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile saptanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, şekilce kararlı yapıda organik temelli kompozit FDMlerin sentezinde yüksek iç fazlı emülsiyon kalıplama yaklaşımı uygulanmıştır. Yüksek faz stabilitesi gösteren Pickering-yüksek iç fazlı emülsiyonlar (Pickering-HIPE'ler) yüzey modifiye kalsit partikülleri kullanılarak hazırlanmıştır. Ardından, kompozit FDMlerin hazırlanmasında kullanılacak hiyerarşik makrogözenekli yapıdaki poliDCPD esaslı polimer kompozitler, Pickering-HIPE'lerin halka açılması metatez polimerizasyonu (ROMP) ile başarıyla sentezlenmiş ve kompozit FDMlerin eldesinde destek malzemesi olarak kullanılmıştır (Şekil 1). Hazırlanan destek malzemelerine tetradekanoik asitin impregnasyonu BET (Brunauer-Emmett-Teller) spesifik yüzey alanı ölçümlerinin yanı sıra SEM ile gerçekleştirilen morfolojik karakterizasyon ve FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilen kimyasal yapı analizi ile kanıtlanmıştır. BET Spesifik yüzey alanı ölçümlerine göre tetradekanoik asitin destek malzemesinin gözeneklerine nüfuz etmesi sonucunda, malzemelerin toplam yüzey alanında meydana gelen azalmaya

karşılık olarak spesifik BET yüzey alanı değerlerinde düşüş görülmüştür. Diğer yandan, hazırlanan makrogözenekli poliDCPD polimerlerinin SEM ile yapılan morfolojik incelemesi sonucunda destek malzemelerinin kavitelerinin ve gözenek-içi geçişlerinin tetradekanoik asit ile kaplandığının gözlenmesi bu sonucu desteklemiştir. Ayrıca kompozit FDMlerin termogravimetrik (TG) analiz ile yapılan ısıl karakterizasyonu FDMnin destek malzemesiyle yapıca kararlılığının sağlanmasının ardından, termal kararlılığının da arttığını göstermiştir. Pickering-HIPE'lerin polimerleştirilmesinden yola çıkılarak sentezlenen poliDCPD polimerleri hazırlanarak elde edilen şekilce kararlı, sızdırmaz özellikteki kompozit FDMlerin gerçekleştirilen DSC analizi sonuçlarına göre sahip oldukları ısıl enerji depolama kapasiteleri 50-69 J/g aralığında bulunmuştur. Faz geçiş sıcaklıklarının ise ~56 °C (Terime-pik) olduğu saptanmıştır. Bu sonuca göre, gerek ısıl enerji depolama kapasiteleri ve gerekse uygun faz geçiş sıcaklıkları (Terime-pik=~56 °C) elde edilen malzemelerin morfolojik ve mekanik özellikleri ile birlikte değerlendirildiğine, hazırlanan kompozit FDMlerin güneş enerjisi depolama sistemlerine yönelik enerji depolama uygulamalarında kullanım potansiyeline sahip malzemeler oldukları ortaya koyulmuştur.



Şekil 1. Kalsit partikülleri ile stabilize edilmiş Pickering-HIPE'lerden elde edilen polidisiklopentadien (poliDCPD) esaslı gözenekli polimerler destek malzemelerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü

Anahtar Kelimeler: Faz değiştiren malzeme, Kalsit, Polidisiklopentadien, Isıl enerji depolama

Kaynakça

[1] Gürkan Can, Hatice Hande Mert, Mehmet Selçuk Mert, Shape-stabilized n-heptadecane/polymeric foams with modified iron oxide nanoparticles for thermal energy storage, Thermochimica Acta, Volume 714, 2022, 179266, https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179266.

[2] Pushpendra Kumar Singh Rathore, Shailendra Kumar Shukla, Enhanced thermophysical properties of organic PCM through shape stabilization for thermal energy storage in buildings: A state of the art review, Energy and Buildings, Volume 236, 2021, 110799, doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.110799.

[3] Hatice Hande MERT, Burcu KEKEVİ, Emine Hilal MERT, Mehmet Selçuk MERT, Development of composite phase change materials based on n-tetradecane and β-myrcene based foams for cold thermal energy storage applications, Thermochimica Acta, Volume 707, 2022, 179116, https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179116.

[4] Veerakumar Chinnasamy, Jaehyeok Heo, Sungyong Jung, Hoseong Lee, Honghyun Cho, Shape stabilized phase change materials based on different support structures for thermal energy storage applications–A review, Energy, Volume 262, Part B, 2023, 125463, doi.org/10.1016/j.energy.2022.125463.

[5] Mert Hatice Hande, Mert Emine Hilal, Emulsion Templated Hierarchical Macroporous Polymers, *In* Advanced Functional Porous Materials From Macro to Nano Scale Lengths, Springer Nature, Eds: A. Uthaman, S. Thomas, T. Li, H. Maria, 2022, ISBN:978-3-030-85399-0.

PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE BUĞU ÖNLEYİCİ YÜZEYLERİN SENTEZİ

Meryem Coplan*, Kurtuluş Yılmaz, Mehmet Gürsoy & Mustafa Karaman

Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
meryemcoplann@gmail.com

Özet

Bu çalışmada Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) yöntemiyle buğu önleme özelliğine sahip şeffaf ve sağlam organik ince film sentezlenmiştir. PECVD yöntemi ile akrilik asit (AA) monomeri buharından poli (akrilik asit) (PAA) ince film sentezi gerçekleştirilmiştir. Alttaş sıcaklığı ve plazma gücü gibi kaplama özelliklerine etki eden önemli PECVD parametreleri çalışılarak, bu parametrelerin kaplamaların kimyasal ve morfolojik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen poli (akrilik asit) (PAA) ince filmlerinin kimyasal yapısı Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) tekniği ile açığa çıkarılmıştır. Biriktirilen filmlerin FTIR spektrumları PECVD işlemi sırasında monomerin işlevselliğinin büyük oranda korunduğunu göstermiştir. Filmlerin hidrofilik özellikleri su temas açısı (WCA) ölçümleri ile açığa çıkarılmıştır. Plazma gücünün artması ile biriktirilen PAA ince filmlerinin su temas açılarının 14,8'den 9,1'a düştüğü gözlemlenmiştir. PAA ince film sentezi farklı alttaşlar (PET ve cam) üzerine uygulanarak aynı testler tekrarlanmıştır. Kaplanmış yüzeylerin sıcak ve soğuk buhara maruz bırakılmasına dayanan çeşitli testlerin sonuçları, kaplamaların buğu önleme özelliğinin varlığını ortaya koymuştur.

Problem Durumu

Buğulanma, su buharı içeren havanın çiğlenme noktasına eşit veya daha düşük bir sıcaklığa sahip soğuk bir katı alt tabakanın daha yüksek bir ortam sıcaklığına maruz kalması nedeniyle yüzeydeki buhar fazının yoğunlaşması olarak tanımlanan doğal bir olgudur (Durán & Laroche, 2019b; Yoon et al., 2020). Oluşan buğu, su ve havanın farklı kırılma indekslerinin yanı sıra ışınları saçacak seviyeye gelen damlacıkların boyut ve şekli ile yüzeylerdeki geçirgenliği azaltır (Durán & Laroche, 2019a; Fayazbakhsh & Bahrami, 2013; Yoon et al., 2020). Bu olay, şeffaf malzemelerin sıcak ve nemli ortamlara maruz kaldıklarında neden bulanıklaştığını büyük ölçüde açıklamaktadır (Durán & Laroche, 2019b). Ayna, cam gibi günlük hayatta kullanılan bazı nesnelerin yüzeylerinde buğulanma oluşabilmekte ve bu oluşum çeşitli uygulamalarda güvenlik endişelerini ve diğer sorunları da beraberinde getirmektedir. Yüzeylerin buğulanmasının tıp, otomotiv veya optik performans gibi çok çeşitli faaliyet sektörleri üzerinde zararlı etkilere neden olduğu bilinmektedir (Wahab et al., 2023). Listelenen nedenlerden dolayı, buğulanma olayının ortadan kaldırılması veya azaltılması birçok uygulama için büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada buğulanmayı önlemek amacı ile hidrofilik yüzey kaplamaları sentezlenerek yüzeye nüfuz eden suyun buğu oluşturmadan yayılması sağlanmış ve buğulanmanın önüne geçilmiştir.

Yöntem

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi çözelti kullanımı barındırmaması ile çevre dostu, yüksek hızlarda ve homojen kaplamaların üretimi ile uygulama kolaylığı, uygulamada yüzey sınırlamasının olmaması ile yüzey çeşitliliği gibi avantajlar sunmaktadır.CVD, bir kimyasal süreç olduğu için, kaplamaya neden olacak reaksiyonları başlatacak bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulur ve bu aktivasyon enerjisine (sıcaklık, foton, plazma) göre sınıflandırılırlar. Kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli enerjinin plazma ile oluşturulduğu sistemler, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme(PECVD) olarak adlandırılır(Gürsoy et al., 2016).Bu çalışmanın temel amacı, süperhidrofilik bir yüzey elde ederek suyu ince bir film halinde yaymak ve ışığın dağılmadan geçebilmesi sonucunda buğu oluşumunu önlemektir.Bu doğrultuda, yüksek oranda su veya sıvı absorbe etme özelliğine sahip poli(akrilikasit)(PAA) polimerinin sentezi için PECVD yöntemi kullanılmıştır. Kaplamalar için silindirik geometrili paslanmaz çelik bir reaktör kullanılmış olup bu reaktörde alttaşın yerleştirildiği taban sıcaklığı 5 ve 30°C arasında kontrol edilmiştir. Olası monomer yoğuşmalarını önlemek için reaktör duvarı 50°C'de sabit tutulmuştur. AA monomeri ise sıcaklığı 40°C'de sabit tutulan bir paslanmaz çelik haznede buharlaştırılmıştır. Kaplamalar esnasında reaktör basıncı bir kapasitans manometre yardımıyla 100 mTorr'da sabit tutulmuştur. Plazma gücü ve alttaş sıcaklıklarının kaplanan filmlerin yapıları ve kaplama hızları üzerindeki etkileri araştırılmış olup; kaplanan filmler sıcak ve soğuk buhara mağruz bırakılarak film dayanımı ve buğu önleme özellikleri test edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) yöntemi ile kaplanmış poli (akrilik asit) (PAA) filmlerinin sentezi sırasındaki alttaş sıcaklığı ve plazma gücü gibi kaplama özelliklerine etki eden önemli PECVD parametreleri çalışılarak, bu parametrelerin kaplamaların kimyasal ve morfolojik özelliklerine etkilerini açığa çıkartmak için Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve suyla temas açısı (WCA) analizleri kullanılmıştır. FTIR ölçümleri PAA'e ait karakteristik dalga boylarının ince film kaplanmış yüzeyde varlığı kanıtlanmıştır. Elde edilen film kalınlığı mekanik bir profilometre kullanılarak ölçülmüş ve plazma gücünün artması ile belirli sürede elde edilen kalınlık miktarının artığı kanıtlanmıştır. Suyla temas açısı (WCA) ölçümleri, 5 w ve 30 w güçlerinde biriktirilen PAA filmleri için sırasıyla 14,8 ve 9,1 olarak ölçülmüştür. İki farklı plazma gücü ile ayna yüzeyi üzerine elde edilen filmlerin buğulanmayı önleme performansları ve mukavemetleri, kaplanmamış ayna yüzeyleri ile karşılaştırılması için iki ayna yüzeyi de sıcak su buharına, daha sonra buzdolabının dondurucu bölmesinde 120 dakika soğuk buhara maruz bırakılarak gerçekleştirilmiştir. İki test yöntemi sonucunda film kalınlığının artması ile film mukavemetinin artığı kanıtlanmıştır. PAA film sentezi Polietilen tereftalat (PET) ve cam yüzeyleri gibi farklı alttaşlar üzerine gerçekleştirilmiş ve ayna yüzeyi için uygulanan mekanik ve kimyasal testler tekrar edilmiştir. FTIR, WCA, buğu önleme özellikleri ve film mukavemeti analiz sonuçları ayna yüzeyi ile tutarlılık göstermiştir. Sonuçlar, PAA filmlerinin süperhidrofilik bir yüzey elde ederek suyu ince bir film halinde yaydığını ve ışığın dağılmadan geçebilmesi ile buğu oluşumunu önlediğini kanıtlamıştır. Elde edilen ince film ayna, cam gibi günlük hayatta kullanılan bazı nesnelerin yüzeylerinde buğulanma oluşumunu engelleyebilecek ve çeşitli uygulamalarda güvenlik endişelerini ve diğer sorunları da giderebilecektir.

Anahtar Kelimeler: Antibuğu, Hidrofilik kaplama, İnce film, Kimyasal buhar biriktirme, Plazma polimerizasyonu

Kaynakça

Durán, I. R., & Laroche, G. (2019a). Current trends, challenges, and perspectives of anti-fogging technology: Surface and material design, fabrication strategies, and beyond. In *Progress in Materials Science* (Vol. 99, pp. 106–186). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.09.001

Durán, I. R., & Laroche, G. (2019b). Water drop-surface interactions as the basis for the design of anti-fogging surfaces: Theory, practice, and applications trends. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 263, pp. 68–94). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.11.005

Fayazbakhsh, M. A., & Bahrami, M. (2013). A*nalytical modelıng of mıst condensation by natural convection over ınclıned flat surfaces*. http://www.asme.org/about-asme/terms-of-use

Gürsoy, M., Uçar, T., Tosun, Z., & Karaman, M. (2016). Initiation of 2-hydroxyethyl methacrylate polymerization by tert-butyl peroxide in a planar PECVD system. *Plasma Processes and Polymers*, *13*(4), 438–446. https://doi.org/10.1002/ppap.201500091

Wahab, I. F., Bushroa, A. R., Wee Teck, S., Azmi, T. T., Ibrahim, M. Z., & Lee, J. W. (2023). Fundamentals of antifogging strategies, coating techniques and properties of inorganic materials; a comprehensive review. *Journal of Materials Research and Technology*, *23*, 687–714. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.015

Yoon, J., Ryu, M., Kim, H., Ahn, G. N., Yim, S. J., Kim, D. P., & Lee, H. (2020). Wet-Style Superhydrophobic Antifogging Coatings for Optical Sensors. *Advanced Materials*, *32*(34). https://doi.org/10.1002/adma.202002710

ZİRKONYUM TEMELLİ METAL ORGANİK KAFES YAPILARIN (MOF) İLAÇ TAŞIMA SİSTEMLERİNDE KULLANIMININ İNCELENMESİ

Eren Yıldırım*, Oğuz Yücel & Serkan Emik

[1] Kimya Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

eren.yildirim@iuc.edu.tr

Özet

Kanser dünya genelinde ölümlerin ikinci başlıca nedeni olmakla birlikte, kanserin küresel insidansı ve yeni kanser vakalarının sayısı artmaya devam etmektedir [1]. Son yıllarda, nanomalzemelerin gelişimiyle birlikte ilaç taşıma sistemleri araştırma ve geliştirme faaliyetleri kanser tedavisinin yeni bir alanı haline gelmiştir [2]. Geleneksel antitümör ilaçlara kıyasla bu tür ilaç taşıma sistemlerinin bazı üstün özellikleri (yüksek yükleme kapasitesi, biyouyumluluk, biyobozunurluk, fizyolojik sıvılarda yüksek stabilite, arttırılmış geçirgenlik ve tutunum (EPR) etkileri yoluyla tümör bölgelerine ulaşabilen uygun boyutlarda üretilebilmeleri) ile antineoplastik etkilerde daha fazla avantaj sağlamaktadırlar [2,3]. Yapılan çalışma kapsamında fumarik asit, azelaik asit ve tereftalik asit olmak üzere üç farklı ligand kullanılarak sentezlenen zirkonyum temelli metal organik kafes yapıların (metal organic framework; MOF) ilaç yükleme ve salım karakteristiği belirlenerek potansiyel ilaç taşınım sistemlerindeki potansiyel kullanım koşulları karşılaştırılmıştır. Sentezlenen ilaç yüklü MOF yapılarının fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları FTIR, XRD, ICP, BET ve TEM ile aydınlatılmıştır. Ayrıca *in vitro* ilaç salım çalışmaları gerçekleştirilerek MOF partiküllerden salınan ilacın salım özellikleri ve salım kinetikleri HPLC analizleri ile belirlenmiştir.

Problem Durumu

Kanser, dünya genelinde en sık rastlanan hastalıklardan biridir ve birçok insan farklı kanser türleriyle mücadele etmektedir [4]. Kanser tedavisinde kemoterapötik ajanlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak genellikle antikanser ilaçların düşük çözünürlüğü, zayıf fizyolojik stabilitesi ve düşük biyoyararlanımı nedeniyle tümör üzerinde yeterli etki göstermekte zorluklar yaşanabilmektedir [5]. Bu nedenle kanser ilaçlarının bu kısıtlamalarını aşmak ve tedavinin etkinliğini artırmak için etkili ilaç taşıma sistemlerinin geliştirilmesi oldukça önemli bir çalışma alanıdır. Bu alanda yapılan çalışmalar, ilaç taşıyıcı sistemlerinin ilacı koruma, biyoyararlanımını arttırma ve kandaki varlığını uzatma gibi kritik parametrelerin optimizasyonu için etkili bir yöntem olarak kullanılabileceğini işaret etmektedir [4]. Bu doğrultuda, miseller, lipozomlar, dendrimerler, nanojeller, mezogözenekli silika, altın ve manyetik nanopartiküller, metal organik kafesyapılar vb. olmak üzere birçok organik ve inorganik ilaç taşınım sistemi tasarlanmıştır [1,4,6].

Koordinasyon reaksiyonu yoluyla metal iyonları/iyon kümeleri ve organik ligandlardan sentezlenen MOF'lar, farklı fizikokimyasal özelliklerde (yüzey alanı, gözenek çapı, morfoloji, hidrofiliklik veya hidrofobiklik vb.) sentezlenebilmektedirler[7]. MOF'lar, sıradışı özellikleri sayesinde diğer ilaç taşıyıcı sistemler arasından sıyrılmaktadır. Yapılan çalışmalar MOF'ların, ilaç çözünürlüğünü artırma, antitümör etkiyi artırma, ilaç salım süresini uzatma, ilaçların farmakokinetiğini değiştirme ve uygulama dozunu azaltarak ilacın yan etkileri azaltma potansiyeline sahip olduklarını göstermiştir[4]. Ayrıca, kontrol edilebilir tasarım ve nanometre boyutlu MOF nanoparçacıkların sentezlenebilmesi bu malzemelerin etkili ilaç taşıyıcı sistemler için ideal olduğunu göstermektedir. MOF'lar arasında, zirkonyum temelli MOF'lar (Zr-MOF'lar), termal, kimyasal ve su stabilitesi gösteren güçlü Zr-O bağları ve sağlam ikincil yapı birimleri (genellikle Zr6 kümeleri) sayesinde öne çıkmaktadırlar [8]. Ayrıca, zirkonyum doğada bol miktarda bulunmakla birlikte, biyolojik organizmalarda yüksek oranda bulunabilmektedir. Zirkonyumun düşük toksisitesi (zirkonyum asetatın oral öldürücü dozu LD50 = 4,1 g/kg) [8] göz önüne alındığında, Zr-MOF ilaç taşınım sistemleri için potansiyel bir adaydır.

Yöntem

Metal kümeler ve organik ligandların bir araya gelmesiyle oluşan MOF yapıların sentezinde doğrudan çöktürme, buhar difüzyon sentezi, solvotermal yöntemler, ters fazlı mikroemülsiyon sistemleri, mikrodalga destekli solvotermal sentez, elektrokimyasal sentez, mikroakışkan sentez, mekanokimyasal veya sonokimyasal sentez, LbL (layer-by-layer) metodu olmak üzere birçok sentez yöntemi kullanılmaktadır. MOF sentezinde kullanılan tüm bu yöntemler arasında solvotermal yöntem literatürde en sık kullanılan yöntemdir. Çalışma kapsamında Zr temelli MOF yapıların sentezinde solvotermal yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla ZrCl4 tuzu ve teraftalik asit DMF içerisinde çözülmüş ve üzerine belirli miktarda modülatör (asetik asit) eklenerek 120 °C'de 24 saat boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sentezlenen MOF partiküller santrifüjlenerek çözelti ortamından ayrılmıştır. Reaksiyona girmeyen safsızlıkları gidermek için sırası ile DMF ve metanol ile yıkanmış, takiben 150 °C'de 24 saat kurutularak aktive edilmiştir. Aynı metot kullanılarak sentezlenen diğer MOF partiküller için, fumarik asit içeren yapılarda modülatör kullanılırken azelaik asit içeren yapıların sentezinde modülatör kullanılmamıştır. Sentezlenen ve aktivasyonu gerçekleştirilen yapılar belirli miktarda ilaç içeren çözücü ortamına eklenerek 24 saat karışmaya bırakılmıştır. Takiben, ilaç yüklü MOF partiküller santrifüjlenerek çözelti ortamından ayrılmıştır. Reaksiyona girmeyen safsızlıkları gidermek için su ile yıkanmış ve 80°C'de kurumaya bırakılmıştır. Sentezlenen ilaç yüklü MOF partiküllerin kimyasal ve fiziksel karakterizasyonları gerçekleştirilerek ilaç salım profilleri detaylı olarak incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma kapsamında teraftalik asit, fumarik asit ve azelaik asit olmak üzere üç farklı dikarboksilik asit kullanılarak Zr temelli MOF partiküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez yöntemi olarak literatürde sıklıkla kullanılan solvotermal yöntem kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırmaları ve deneysel çalışmalar göz önüne alınarak MOF sentezinde partiküllerin kristalinitesine ve partikül çapına etki eden parametreler dikkate alınmış ve kullanılan ligandlara uygun modülatörler eşliğinde sentez çalışmaları

gerçekleştirilmiştir. Modülatör olarak teraftalik asit ve fumarik asit için asetik asit kullanılırken, azelaik asit içeren MOF yapıların sentezinde ise herhangi bir modülatör kullanılmamıştır. *In vitro* salım ortamında (PBS 7,4 ve 5,2) gerçekleştirilen ilaç salım çalışmalarına göre salım profili ve salım kinetikleri belirlenmiştir. Nanopartiküllerden salınan ilacın salım hızı; sıcaklık, pH, gözenek çapı, partikül boyutu, partikül-ilaç etkileşimleri gibi birçok parametreden etkilenmektedir]. MOF yapıların gözenek çapı kullanılan metal ve liganda göre farklılık göstermektedir. Çalışma kapsamında sentezlenen üç farklı MOF yapısı incelendiğinde fumarik asit (C4) ve azelaik asit (C9) lineer yapıda iken, teraftalik asit (C8) yapısında benzen halkası bulunmaktadır. Buna göre Zr temelli üç farklı ligand kullanılarak sentezlenen MOF yapıların gözenek çaplarının MOF-T> MOF-A> MOF-F olması beklenmektedir. Model ilaç olarak metotreksat kullanılan çalışmada ilaç ve MOF partiküllerin kimyasal yapıları göz önünde bulundurulduğunda; ilaç yükleme ve salım mekanizmasında her üç yapıda da elektrostatik ve hidrojen bağı etkilerinin benzer olması beklenmektedir. Buna ek olarak yapısında benzen halkası bulunduran MOF-T partiküllerinde aynı zamanda π-π etkileşimlerinin de sürece etki etmesi beklenmektedir[4]. Aynı zamanda pKa değerleri (pKafumarik asit: 3.03, pKateraftalik asit: 3.54-4.34, pKaazelaik asit: 4.55-5.5) dikkate alınırsa fosfat indüklenmesine bağlı yapı degradasyonu sırasıyla MOF-A> MOF-T> MOF-F olması beklenir[10]. Tüm bu durumlar toplu olarak değerlendirildiğinde MOF-A'nın ilaç salım hızının diğerlerine oranla daha yüksek olması beklenirken, MOF-F in stabilizasyonunun diğerlerinden daha yüksek olması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: İlaç taşınım sistemleri, Metal organik kafes yapılar (MOF), Metotreksat (MTX), Zr-MOF

Kaynakça

[1] M.P.Daryasari, M.R.Akhgar, F.Mamashli, B.Bigdeli, M.Khoobi, Chitosan-folate coated mesoporous silica nanoparticles as a smart and pH-sensitive system for curcumin delivery, RSC Adv.6 (2016) 105578–105588.https://doi.org/10.1039/c6ra23182a.
[2] G.Liu, L.Yang, G.Chen, F.Xu, F.Yang, H.Yu, L.Li, X.Dong, J.Han, C.Cao, J.Qi, J.Su, X.Xu, X.Li, B.Li, A Review on Drug Delivery System for Tumor Therapy, Front.Pharmacol.12 (2021).https://doi.org/10.3389/fphar.2021.735446.
[3] M.Hoop, C.F.Walde, R.Riccò, F.Mushtaq, A.Terzopoulou, X.-Z.Chen, A.J.deMello, C.J.Doonan, P.Falcaro, B.J.Nelson, Biocompatibility characteristics of the metal organic framework ZIF8 for therapeutical applications, Appl.Mater.Today.11 (2018) 13–21.
[4] M.Parsaei, K.Akhbari, MOF-801 as a Nanoporous Water-Based Carrier System for in Situ Encapsulation and Sustained Release of 5-FU for Effective Cancer Therapy, Inorg.Chem.61 (2022) 5912–5925.https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00380.
[5] C.Mohanty, M.Das, S.K.Sahoo, Emerging role of nanocarriers to increase the solubility and bioavailability of curcumin, Expert Opin.Drug Deliv.9 (2012) 1347–1364.
[6] M.U.Akbar, M.Badar, M.Zaheer, Programmable Drug Release from a Dual-Stimuli Responsive Magnetic Metal-Organic Framework, ACS Omega.7 (2022) 32588–32598.https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04144.
[7] T.Boroushaki, M.G.Dekamin, S.M.Hashemianzadeh, M.R.Naimi-Jamal, M.Ganjali Koli, A

molecular dynamic simulation study of anticancer agents and UiO-66 as a carrier in drug delivery systems, J.Mol.Graph.Model.113(2022).https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2022.108147.
[8] I.Abánades Lázaro, R.S.Forgan, Application of zirconium MOFs in drug delivery and biomedicine, Coord.Chem.Rev.380 (2019) 230259.https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.009.
[9] J.O.Eniola, R.Kumar, M.A.Barakat, Adsorptive removal of antibiotics from water over natural and modified adsorbents, Environ.Sci.Pollut.Res.26 (2019) 34775–34788.https://doi.org/10.1007/s11356-019-06641-6.
[10] I.Abánades Lázaro, S.Haddad, J.M.Rodrigo-Muñoz, C.Orellana-Tavra, V.Del Pozo, D.Fairen-Jimenez, R.S.Forgan, Mechanistic Investigation into the Selective Anticancer Cytotoxicity and Immune System Response of Surface-Functionalized, Dichloroacetate-Loaded, UiO-66 Nanoparticles, ACS Appl.Mater.Interfaces.10(2018)5255–5268.https://doi.org/10.1021/acsami.7b17756.

MIL-125 VE 2.0%Cu/MIL-125 KULLANARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN FOTOKATALİTİK DEGREDASYONU

Gülsüm Özçelik [1,*], Ferda Civan Çavuşoğlu [1], Şahika Sena Bayazıt [2] & Şeyma Özkara Aydınoğlu [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Beykent Üniversitesi
[2] Nanoteknoloji ve Biyoteknoloji Enstitüsü Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
gulsumozcelik@beykent.edu.tr

Özet

Tekstil endüstrisindeki artan boya talebini karşılamak amacıyla ucuz ve sentetik boyalar tercih edilmektedir; bu durum verimsiz boyama ile boyaların atık sulara deşarjının artışına neden olmaktadır. Atık sularda meydana gelen hidroliz ve oksidasyon reaksiyonları sonucu tehlikeli yan ürünler oluşmaktadır. Sulara karışan boyalar, arıtma tesislerinde etkili bir şekilde uzaklaştırılamazlar ve canlılar için tehlike oluşturmaktadır [1,2]. Fotokataliz; adsorpsiyon, membran filtrasyonu, koagülasyon, biyolojik bozunma gibi geleneksel yöntemlere kıyasla, boyaları ikincil kirlilik olmadan, zararsız son ürünler olan su ve karbondioksite dönüştürerek atık sulardan gideriminde en uygun yöntem olarak öne çıkmaktadır [2]. Bu çalışmada fotokatalizör olarak kullanılan metal-organik çerçeveler (MOF'lar), yüksek gözenek hacmine sahip malzemelerdir. Solvotermal yöntem ile üretilen MIL-125 ve 2.0%Cu/MIL-125 sulardan metilen mavisinin (MM) degredasyonu için kullanılmıştır. Ayrıca bimetalik MOF'ların MM degredasyon prosesine etkisi araştırılmıştır. Fotokatalizörlerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi ve termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi degredasyon çalışmaları görünür ışık altında yapılmıştır. Kinetik çalışmalar 0-300 dakika aralığında gerçekleştirilmiştir. Fotokatalizörlerin metilen mavisi degredasyonu üzerinde konsantrasyon (5-25 ppm) ve pH etkisi (3-11) araştırılmıştır.

Problem Durumu

Su, yeryüzündeki yaşamın çok önemli ve temel bir kaynağıdır. Sanayileşme ve şehirleşme nedeniyle, çeşitli endüstrilerin herhangi bir işlem görmeden sulara bırakılan zararlı atıklarıyla kirlenmektedir. Sucul yaşam sistemi ve insan yaşamı atık sulardan ciddi şekilde etkilenmektedir. Boyalar, tekstil ve baskı endüstrilerinden sulara salınan en yaygın atık suları oluşturmaktadır. Yapıları karmaşık olduğundan ve ısıya, ışığa ve kimyasallara karşı dayanıklı olduklarından, boyaların biyobozunması çok yavaş gerçekleşen bir prosestir. Dolayısıyla bu zararlı boyaların sudan ayrıştırılması çok önemlidir [3,4].

Sentetik organik boyalar, ağaç işlemeden, boya vb. diğer endüstriyel tesislerden atık su olarak salınan ve farklı su sistemlerine karışan bir kirletici sınıfıdır. MM, tekstil, ahşap, deri endüstrilerinde ve tıbbi teşhislerde kullanılan katyonik bir fenotiyazin boyasıdır. MM içeren boyaların ise daha toksik olduğu,

biyolojik olarak parçalanamadığı ve çevrede uzun süre kaldığı bulunmuştur. MM'ne belirli bir konsantrasyonun üzerinde uzun süreli maruz kalma, ciltle ilgili hastalıklar, göz tahrişi, siyanoz, ishal, oksidatif stres, kusma, kardiyovasküler hastalık vb. dahil olmak üzere insanlar üzerinde ciddi etkiler yaratmaktadır [5].

Yöntem

MIL-125, merkezde titanyum metali ve organik bağlayıcı olarak tereftalik asit içeren bir MOF'tur. MOF'lar, geniş bir spesifik alana ve gözenek hacmine sahiplerdir ve kolayca işlevlendirilebilirler. Metal temas noktalarını veya organik ligandları değiştirerek yeni kompozit malzemeler elde edilebilir. Bu özelliklerinden dolayı adsorpsiyon, gaz depolama, sensör ve fotokataliz uygulamalarında kullanım alanı bulmaktadır. MIL-125, dört değerlikli Ti4+ katyonlarına ve güçlü redoks yeteneklerine sahiptir. Ayrıca, toksik olmaması, kararlı fiziksel ve kimyasal özellikleri, düşük maliyetli olması ve benzersiz elektriksel ve optik özellikleri nedenleriyle üstün niteliklere sahiptir [6]. Bimetalik MOF'lar, iki farklı metal iyonuna sahiptir ve monometalik muadillerine kıyasla etkili ve gelişmiş özellikler gösterir [7]. Bu çalışmada fotokatalizör olarak MIL-125 ve %2 Cu (II) katkılı MIL-125 kullanılmıştır. Bu malzemeler, solvotermal yöntemle 150°C'de, otoklavda, kül fırınında 20 saat reaksiyona tabi tutularak elde edilmiştir. Fotokatalizörlerin yapısal özelliklerini belirlemek için FTIR ve TGA analizi yapılmıştır. Fotokataliz, organikleri parçalar ve onları karbondioksit ve su gibi bir dizi toksik olmayan ve zararsız inorganik maddelere oksitleyebilir. Bu çalışmada, fotokatalizör eklenmiş MM çözeltisi, manyetik karıştırıcıda karanlıkta 60 dakika karıştırıldıktan sonra ışık açılmış ve 300 dakika görünür ışık altında MM degredasyonu gerçekleştirilmiştir. Başlangıç MM konsantrasyonun ve pH'ın degredasyona olan etkileri araştırılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

MOF'lar, gaz depolama, kataliz, hidrojen üretimi ve fotokataliz gibi çeşitli uygulamalar için kullanılan ideal malzemelerdir. Ti-bazlı MOF'lar, benzersiz çerçeve topolojileriyle yapısal çeşitliliğe sahiptir. MIL-125 gibi oldukça gözenekli bir malzeme, yeni fiziksel özelliklere, yüksek spesifik yüzey alanlarına ve çok çeşitli işlevselliklere sahip malzemelerin tasarlanması için muazzam bir potansiyel sunar [6]. Bu çalışmada, MIL-125 ve 2.0%Cu/MIL-125 fotokatalizör olarak hazırlanmıştır. Ayrıca yapıya bakır (II) iyonları ilave edilmiş ve bimetalik MOF elde edilmiştir. Elde edilen malzemelerin MM degredasyonundaki fotokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Fotokatalizörlerin FTIR analizleri incelendiğinde, malzemelerin yapısındaki titanyumun ve organik bağlayıcı olarak yer alan tereftalik asitin varlığı doğrulanmıştır. MIL-125'e bakır metali ilavesi sonucu, Cu (II) ve Ti4+ elementlerinin yer değiştirmesiyle Ti4+ piklerinde azalma meydana gelmiştir. Bu da yapıya Cu (II) iyonların bağlandığıyla açıklanabilir. Kinetik sonuçlar incelendiğinde, MIL-125 ve 2.0%Cu/MIL-125 için sırasıyla hız sabiti, k=2.1x10-3 ve k=9.7x10-3 dak-1 olarak hesaplanmıştır. Hız sabitleri karşılaştırıldığında, MIL-125 fotokatalizörüne Cu metali ilavesi ile MM degredasyon hızını arttırdığı görülmüştür. Hız sabitinin daha yüksek olması nedeniyle çalışmalara (konsantrasyon etkisi ve pH etkisi), Cu (II) katkılı fotokatalizör ile devam edilmiştir. 2.0%Cu/MIL-125 ile metilen mavisi degredasyonunda başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça degredasyon etkinliğinin azaldığı görülmüştür. En yüksek degredasyon verimi,

5 ppm MM başlangıç konsatrasyonunda gerçekleşmiştir. pH etkisini incelemek için pH= 3, 7, 9 ve 11'de çalışmalar gerçekleştirilmiş ve pH=7'de degredasyon verimliliğinin en yüksek olduğu belirlenmiştir (%75). Görünür ışık altında yapılan metilen mavisi degredasyonunda Cu metali katkılı fotokatalizör yüksek degredasyon etkinliği sağlamıştır (300 dakika sonunda %92). Yapılan çalışmalar sonucunda monometalik ve bimetalik MOF'ların MM degredasyonunda oldukça etkili olduğu görülmüştür. Bimetalik MOF'lar fotokatalitik reaksiyonlar için gelecek vadetmektedir.

Anahtar Kelimeler: Bimetalik metal-organik çerçeveler, fotokatalitik degredasyon, görünür ışık, metilen mavisi, MIL-125

Kaynakça

[1] B. Demir, M. Tüter, Ş. Özkara-Aydınoğlu, Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light on sol-gel derived M/ZnO (M=Cr, Mn, Sn, Fe, Ni, Cu, Co, Ba) catalysts, Journal of Sol-Gel Science and Technology. 103 (2022) 214–225. https://doi.org/10.1007/S10971-022-05827-8/FIGURES/10.

[2] Y. Jin, W. Tang, J. Wang, F. Ren, Z. Chen, Z. Sun, P.G. Ren, Construction of biomass derived carbon quantum dots modified TiO2 photocatalysts with superior photocatalytic activity for methylene blue degradation, Journal of Alloys and Compounds. 932 (2023) 167627. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167627.

[3] D. Chahar, D. Kumar, P. Thakur, A. Thakur, Visible light induced photocatalytic degradation of methylene blue dye by using Mg doped Co-Zn nanoferrites, Materials Research Bulletin. 162 (2023) 112205. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112205.

[4] N. Ali, A. Zada, M. Zahid, A. Ismail, M. Rafiq, A. Riaz, A. Khan, Enhanced photodegradation of methylene blue with alkaline and transition-metal ferrite nanophotocatalysts under direct sun light irradiation, Journal of the Chinese Chemical Society. 66 (2019) 402–408. https://doi.org/10.1002/jccs.201800213.

[5] E. Elanthamilan, I.B. Elizabeth, S.F. Wang, I.S. Lydia, Strontium hexaferrite microspheres: Synthesis, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity towards the degradation of methylene blue dye, Optical Materials. 137 (2023) 113565. https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2023.113565.

[6] K. Yue, X. Zhang, S. Jiang, J. Chen, Y. Yang, F. Bi, Y. Wang, Recent advances in strategies to modify MIL-125 (Ti) and its environmental applications, Journal of Molecular Liquids. 335 (2021) 116108. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116108.

[7] L. Chen, H.F. Wang, C. Li, Q. Xu, Bimetallic metal–organic frameworks and their derivatives, Chemical Science. 11 (2020) 5369–5403. https://doi.org/10.1039/D0SC01432J.

HEC/CMC BAZLI KENDİ KENDİNİ İYİLEŞTİREN VE YÜKSEK MEKANİK ÖZELLİKLİ HİDROJELLER

Zeynep Can Yeten [1,*] & Aylin Altınışık Tağaç [2]

[1] Ar-Ge Kanat Boya
[2] Fen Fakültesi Dokuz Eylül Üniversitesi
zeynepc@kanatboya.com.tr

Özet

Hidrojellerin literatürdeki yeri gün geçtikçe değer kazanmaktadır. Hidrojellerin en önemli özelliklerinden biri kendi kendini iyileştirme özellikleridir. Bir malzemenin, kendi kendini iyileştiren bir sistem olan orijinal işlevini eski haline getirmek için hasarın ardından otomatik ve kendiliğinden kendini onarma yeteneğini ifade eder. Kendi kendini iyileştiren hidrojellerin tipik etkileşimleri, öncelikle metal-ligand etkileşimleri, hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağı ve iyon etkileşimlerini içeren çeşitli dinamik olarak tersine çevrilebilir, kovalent ve kovalent olmayan etkileşimlere dayanır. Doğal ve sentetik hidrofilik polimerler, hidrojellerin mekanik özelliklerini arttırmak için fiziksel veya kimyasal olarak çapraz bağlanabilir. Bu çalışmada, hidroksietil selüloz içeren Demir (III) ve karboksimetil selüloz bazlı hidrojel (HEC/PAA-Fe^{3+}) ve (CMC/PAA-Fe^{3+}) sentezi araştırılmıştır. Bu hidrojeller gelişmiş kendi kendini iyileştirme özelliklerine ve mekanik özelliklere sahiptir. Mekanik özellikler ve kendi kendini iyileştirme verimliliği, monomer konsantrasyonu, Fe^{3+} iyonları vb. gibi çeşitli parametrelerle değiştirilebilir. Hidrojel pH'a duyarlıdır; su alma kapasitesi, çözeltinin pH'ı değiştirilerek değiştirilebilir. Hidrojellerin sentezi oldukça basit bir yöntemdir ve kolaylıkla karakterize edilir. Hazırlanan hidrojeller çeşitli biyomedikal, boya, kaplama tekstil ve kimyasal uygulama alanlarında kullanım potansiyeline sahiptir.

Problem Durumu

Yüzeylerde oluşan hasarların denetlenebilmesi, yüzeylerin hizmet ömrünün arttırılabilmesi ve kullanım sırasında oluşabilecek sorunların önlenebilmesi açısından, kendini iyileştiren akıllı kompozit malzemelerin tasarımı önem taşımaktadır. Birçok alanda karşımıza çıkan kendini iyileştiren malzemeler, özellikle otomotiv sektöründe arabaların metalik veya plastik yüzeylerindeki boya çiziklerinin giderilmesinde yoğun olarak kullanılmakta olup, 2010'dan sonraki yıllarda ticari olarak da kendine yer edinmiştir. Bu akıllı malzemeler hakkında yapılan Ar-Ge çalışmaları, ilerleyen dönemlerde bu malzemelerin havacılık/uzay, savunma ve askeri ekipmanlar ile tekstil sektörü gibi birçok farklı alanda kullanılabileceğini göstermektedir.

Selüloz yüksek mukavemete sahip olmasının yanı sıra, elde edilen biyokompozitlerin çevre dostu ve hafif malzemeler olmaları, araştırma kapsamında hedeflenen kendi kendini iyileştiren kimyasal tasarımında kullanımlarını önemli kılmaktadır.

Hidrojeller ayrıca mevcut sistemlerle kıyaslandığında birden fazla kendi kendini iyileştirme yeteneğine sahiptir. Bu mekanizma tersinir kovalent, fiziksel veya supramoleküler etkileşimler ile sağlanırken araştırma kapsamında kovalent bağlanma ile çözüm getirilecektir. Bu mekanizmalarda hasar gören bağlar kendiliğinden yeni bağlar oluşturarak hasarı giderir. Bağların yeniden oluşarak hasarlı bölgenin yenilenmesi, malzemenin hareket kabiliyetinin artması ile sağlanmaktadır. Olası bu zararların giderilmesi veya iyileştirilmesi malzemelerin yenilenmesiyle sağlanmaktadır.

Elde edilecek kimyasal, tekstilde özellikle izolasyonun kritik olduğu ortamlarda çalışan sağlık personelleri, içinde bulunduğu ortamda toksik, aşındırıcı veya cilt tahriş edici kimyasalların bulunduğu ağır sanayi çalışanları ve özellikle savunma sanayi personellerinin karşılaştığı birçok sekötrel problemlerin çözüme ulaşmasına avantaj sağlayacaktır. Bu alanların dışında hasar alma durumlarında kendi kendini iyileştirme özelliğinin oldukça kritik olduğu ekstrem spor malzemeleri ile arama kurtarma ekipmanlarında da denenebilir.

Yenilenebilir enerji ve çevreye zararsız yeşil teknolojiler her endüstriyel alanda dikkat çekmekte ve talep görmektedir. Kendi kendini iyileştiren yapıların malzeme teknolojisi ile birleşmesi bu mevcut trendi yakalamaktadır. Ayrıca elde edilecek kompozitin, kendi kendini iyileştirme teknolojisinin kısıtlı kullanıldığı otomotiv ve yapı sektörlerinde de dış etkiye bağlı kalmadan kendi kendini iyileştirmenin sağlanması ve iyileşme veriminin yükseltilmesi açısından yüksek bir tercih edilme potansiyeline sahip olması planlanmaktadır.

Yöntem

Kendi kendini iyileştiren malzemelerin oluşturulması bağların/etkileşimlerin değiştirilmesi/çeşitlendirilmesi ile sağlanacaktır. Kendi kendini iyileştiren hidrojeller tersinir kimyasal çapraz bağlanma metodu ile üretilir. Kendi kendini iyileştiren malzemelere çapraz bağlanma ajanı veya katalizörler gibi yapılar eklenir. Bu ajanlar genellikle hasarlı bölgeye salınır ve yerinde polimerizasyon ile onarım sağlanır. Darbenin meydana geldiği yerde kovalent/kovalent olmayan bağların kopması meydana gelerek malzemenin kendi kendini iyileştirmesi bu bağların yenilenmesi ile sağlanacaktır.

Bu çalışmada, yüksek dayanıklılık ve kendi kendini iyileştirme özelliklerine sahip doğal polimer bazlı yeni bir hidrojel üretildiği gösterilmektedir. Hidroksietil selüloz (HEC) veya karboksimetil selüloz (CMC), poliakrilik asit (PAA), N,N'-Metilenbis(akrilamid) (MBA) ve amonyum persülfat (APS) içindeki demir(III) kombinasyonu ile formüle edilmiş hidrojel hazırlanır. Hidrojeller daha sonra termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümü kızılötesi analizi (FTIR) ile karakterize edilir. Hidrojellerin kendi kendini iyileştirme özellikleri de araştırılır. Bu hidrojellerin mekanik özellikleri belirlenir. Ayrıca hidrojellerin belirli pH değerlerinde şişme özellikleri de belirlenir.

Sentezlenen polimerin kendi kendini iyileştirme özelliği öncelikle kesme ve birleştirme işlemleri ile gözlemlenmiştir. Hidrojeller ortadan kesildikten sonra, kesildiği yüzeyler birbirine temas edecek şekilde bir araya getirilmiş ve yeniden birleşmeleri incelenmiştir. Sentezlenen polimerin kendini iyileştirme özelliği çizme testleri ile de kontrol edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

CMC bazlı hidrojelin FTIR analizinde, 2924 cm^{-1}'deki bant, $–CH_2$ gruplarının C–H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Glikozun halka gerilmesinden kaynaklanan bant 1611 cm^{-1}'de görünür. Ayrıca 1350–1450 cm^{-1} bölgesindeki bantlar, CH_2 ve COH gruplarının simetrik deformasyonlarından kaynaklanmaktadır. Birincil alkollü $–CH_2OH$ gerilmesi ve CH_2 burulma titreşimlerinden kaynaklanan bantlar sırasıyla 1078 ve 1021 cm^{-1}'de görünmektedir. 770 cm^{-1} civarındaki zayıf bantlar, α-D-(1–4) ve α-D-(1–6) bağlantılarının halka gerilmesi ve halka deformasyonundan kaynaklanır.

HEC bazlının spekturumunda ise, O-H esneme titreşimine atanan 3412 cm^{-1}'de geniş bir soğurma sunar ve C-H esneme titreşimine 2927 ile 2873 cm^{-1} arasında yer alan bir orta soğurma bandı tahsis edilir. Ayrıca, 1458 ve 1408 cm^{-1}'de bulunan soğurma bantları sırasıyla birincil alkolün O-H düzlem deformasyonu ve –CHOH-'de C-H simetrik eğilme titreşimi ile ilişkilidir. β-(1, 4) glikozit bağının absorpsiyon bandı 887 cm^{-1}'de yer alırken, glukopiranozdaki C-O-C gerilme titreşimi 1062 cm^{-1}'de gözlendi. 1120 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandı, C-O antisimetrik titreşimine bağlanır.

Yapılan FTIR sonucunda, CMC/PAA/Fe(III) ve HEC/PAA/Fe(III) hidrojellerinin FTIR spektrumlarından görülebileceği gibi, fonksiyonel gruplardaki değişiklikler gözlemlenmektedir. En belirgin değişiklikler 1635 cm^{-1}, 3367 cm^{-1}'dir. Bu spektrumları tanımlayan 1635 cm-1, CMC'nin asimetrik -COO'suna, AA'nın 3367 cm^{-1} -OH'sine aittir.

Hidrojellerin kendi iyileştirme özellikleri incelenirken önce, hidrojellerin boyları cetvel ile ölçülerek hidrojellerin boyları kesilmiştir. Her iki hidrojel için de silindirik disk şeklindeki hidrojel örnekleri ortadan ikiye bölünmüştür. Daha sonra, iki kesik parça, oda sıcaklığında yakın bir şekilde bir araya getirildi. İki parça, kesildikten sonra Fe^{+3} iyonları polimerizasyonu nedeniyle parçalar yeniden birleştirildi. Kendi kendini iyileştiren numune, ara yüzlerde kırılma olmadan mükemmel bükülme ve gerilme özellikleri sergiledi.

Çekme analizi için hidrojellerden bir parça alınmış ve hidrojel boyu cetvel ile ölçülmüştür. Daha sonra hidrojeller her iki uç noktasında da gerilmiştir. Hidrojeller serbest bırakıdıktan sonra, hidrojellerde bir miktar uzama gözlenmiştir.

Sentezlenen polimerler, FTIR, TG/DTG, HEC/PAA/Fe(III) ve CMC/PAA/Fe(III) gibi yeni HEC ve CMC bazlı hidrojelleri karakterize edildi. Hidrojellerin şişme, kendi kendini iyileştirme ve mekanik özellikleri de incelendi. Bu numunelerin pH'a duyarlı olduğu farklı pH çözeltilerindeki şişmeden bulundu. CMC ve HEC bazlı hidrojeller ayrıca oda sıcaklığında iyi mekanik özelliklere ve verimli kendi kendini iyileştirme özelliklerine sahiptir. Bu yeni hidrojel sistemleri, çeşitli biyomedikal uygulamalar ve polimer kimyası için umut vericidir.

Anahtar Kelimeler: selüloz, kendi kendini iyileştirebilen, kompozit, hidrojel, mekanik dayanım

Kaynakça

1. Seki, Y., Altinisik, A., Demircioğlu, B., & Tetik, C. (2014). Carboxymethylcellulose (CMC)–hydroxyethylcellulose (HEC) based hydrogels:synthesis and characterization. Cellulose, 21(3), 1689-1698.

2. Caló, E.,& Khutoryanskiy, V. V. (2015). Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. European Polymer Journal, 65, 252-267.

3. Wei, Z.,Yang, J. H., Zhou, J., Xu, F., Zrínyi, M., Dussault,P. H.,& Chen, Y. M. (2014). Self-healing gels based on constitutional dynamic chemistry and their potential applications. Chemical Society Reviews, 43(23), 8114-8131.

4. Qiu, X.,& Hu, S. (2013).“Smart” materials based on cellulose: a review of the preparations, properties, and applications. Materials, 6(3), 738-781.

5. Brinson, H.F.,& Brinson, L. C. (2015). Characteristics, applications and properties of polymers. In Polymer Engineering Science and Viscoelasticity (pp. 57-100). Springer, Boston, MA.

6. Migonney, Véronique, Series: Bioengineering and Health Science Series. London, England: Wiley-ISTE. 2014. eBook., pp248.

7. Jilal, I.,El Barkany, S., Bahari, Z., Sundman, O., El Idrissi, A., Abou-Salama, M.,& Amhamdi, H. (2018). New quaternized cellulose based on hydroxyethyl cellulose (HEC) grafted EDTA: Synthesis, characterization and application for Pb (II) and Cu (II) removal. Carbohydrate Polymers, 180, 156-167.

8. Heyse, P.,De Vilder, I., & Vanneste, M. (2016). Smart durable and self-healing textile coatings. In Active Coatings for Smart Textiles (pp. 55-80). Woodhead Publishing.

SU BAZLI BOYALARIN TiO_2/POLİMER NANOKOMPOZİTLER YARDIMIYLA KENDİNİ TEMİZLEME ÖZELLİĞİNİN GELİŞTİRİLMESİ

İpek Yoldaş [1,*], Figen Aynalı [2], Merve Demirkurt Akbal [1], Şerafettin Demiç [3] & Mustafa Muammer Demir [2]

[1] Ar-Ge Kanat Boya
[2] Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Izmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
[3] Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Izmir Katip Çelebi Üniversitesi
ipeky@kanatboya.com.tr

Özet

Solvent bazlı ürünlerin kullanımını azaltmak ve iklim değişikliği sonucu oluşan uçucu organik bileşikleri (VOC) azaltmak için su bazlı boyalarla ilgili çalışmalar giderek önem kazanmaktadır. Su bazlı boyaların (lateks) kokusuz olması, kolay temizlenebilir olması, uzun ömürlü olması, çabuk kuruması gibi avantajlarından dolayı özellikle iç cephe kaplamalarında kullanımı da her geçen gün artmaktadır [1, 2, 3].

TiO_2, solvent bazlı ve su bazlı kaplamalarda pigment ve katkı maddesi olarak kullanılan ana bileşenlerden biridir. Toksik olmaması, beyaz rengi, yüksek kimyasal stabilitesi ve güçlü fotokatalitik aktivitesi nedeniyle, titanyum dioksit nanoteknolojik uygulamalarda en ilgi çekici malzemelerden biridir [1,4].

TiO_2'yi latekste daha uyumlu ve kararlı hale getirmek için, nanopartikülün yüzeyi metoksi silan malzeme ile modifiye edilecektir. Daha sonra bu malzeme emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile TiO_2/akrilat kompozit emülsiyonları sentezlenecektir. Bu çalışmada literatürden farklı olarak antibakteriyel aktivite, elektronik, fotokatalitik vb. spesifik özelliklere sahip organik-nano parçacıklar içeren gelişmiş su bazlı kaplamalar tasarlanacaktır. Oluşturulacak kaplamalar sentezlenenTiO_2/akrilat kompozit emülsiyon reçineler ile formüle edilecektir. Ayrıca sentezlenen nanomalzemenin boyutunun ve konsantrasyonunun boyanın mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde etkili olacağı öngörülmektedir. Değişen parametrelerle boyanın özelliklerinde meydana gelen değişimler test edilecek ve uluslararası standartlara uygunluğu araştırılacaktır.

Problem Durumu

Bu projenin amacı, çevre dostu ve küresel ısınmanın en önemli nedenlerinden biri olan uçucu organik bileşenler (VOC) içermeyen ve aynı zamanda kendi kendini temizleyen bir boya yaratmaktır. Bu kapsamda organik nano-TiO_2/akrilat kompozit emülsiyonlar sentezlenecektir. Sentezlenen bu yapılar su bazlı boyalara uygun yapıda tasarlanacak ve ayrıca kendi kendini temizleme özelliğine sahip olması sağlanacaktır. Bunlara ek olarak boyanın temel özelliklerinden olan stabilite, mekanik dayanım gibi

özellikleri araştırılacaktır. Ayrıca, boyanın reolojik özellikleri de reometre cihazı yardımıyla incelenecektir. Boyaların korozyona dayanımları da tuzlu su ve empedans cihazlarıyla incelenerek korozyon direnci üzerinde bir korelasyon oluşturulacaktır. Değişen ortam koşullarına dayanımı da iklimlendirme testleri ile incelenerek boyanın ortam koşullarında nasıl davranacağı da gözlemlenecektir.

Bu çıktılar sonucu özgün bir nanomalzeme ile yeni bir boya tasarımı yapılacak ve tasarlanan bu boya üretilecektir. Üretilen boya endüstriyel anlamda da kullanılabilecek özelliklere sahip olacaktır. Bu da üniversite/sanayi işbirliğine yardımcı olacak, aynı zamanda Ar-Ge çalışmaları kapsamında yeni bir çalışma olarak da farklılık gösterecektir.

Yöntem

1. **Nano-TiO_2 Yapıların Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenmesi:**

Nanomalzemelerin sentezlenmeside en popular olan yöntem sol-jel yöntemidir. Proje kapsamında sol-jel yöntemiyle titanium dioksit nanopartiküller sentezlenecektir. Sentez esnasında titanium kaynağı (titanium alkoksitler) ile solvent karıştırılarak bir çözelti oluşturulacaktır. Daha sonra bu çözelti içerisine hidroklorik asit ve solvent çözeltisi eklenerek nanopartiküllerin oluşması sağlanacaktır. Sentezlenen bu nanopartiküller daha sonrasında ise kalsinasyona tabi tutulacaktır [4]. Nanoparçacıklar SEM, DLS ve XRD cihazları ile karakterize edilecektir. Seçilen nanopartiküller metoksi silan yapılar ile modifiye edilecektir.

2. **Organik Nano TiO_2/Akrilat Emülsiyonların Sentezlenmesi:**

Kompozit emülsiyonların sentezlenmesi için emülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanılacaktır. Sentezlenen organik nano-TiO_2 ve akrilat monomerler, ultrasonikasyon ile emülgatörler miseller oluşturarak saf suda kolayca dağılacaktır. Organik nano-TiO_2/akrilat kompozit emülsiyonları, serbest radikal emülsiyonlu başlatıcı varlığında organik nano-TiO_2 üzerindeki akrilat monomerleri ve C=C bağları arasında reaksiyona girerek organik nano-TiO_2 akrilat terpolimerleri ile kapsüllenmesiyle elde edilecektir [4, 5, 6, 7].

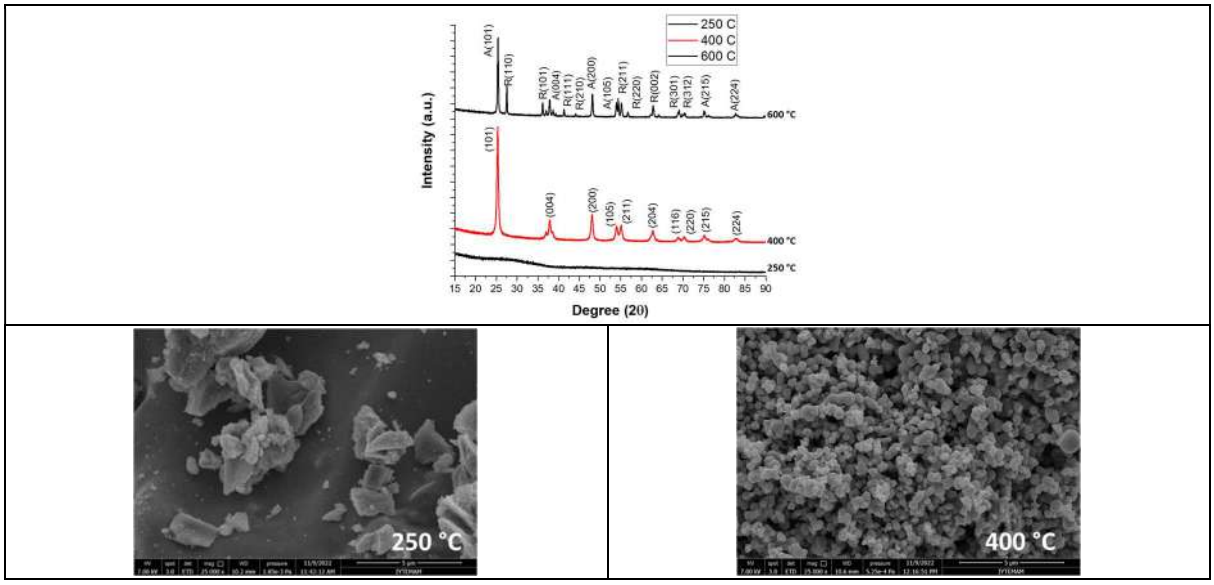
3. **Boya Formülasyonunun Tasarlanması ve Boyanın Özelliklerinin İncelenmesi:**

Sentezlenen emülsiyon yapılar su bazlı boya formülasyonunda kullanılacaktır. Boya tasarlandıktan sonra boyanın stabilite ve mekanik dayanım gibi temel özellikleri incelenecektir. Bunların yanı sıra reometre yardımıyla reolojik özellikleri de incelenecektir. Ayrıca, tuzlu su ve empedans cihazı yardımıyla korozyon dayanımı da incelenecektir. Değişik ortam koşullarında boyanın nasıl davranacağının anlaşılabilmesi adına iklimlendirme testleri de gerçekleştirilecektir. Ayrıca, kendi kendini temizleme özelliği de incelenecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu projede, boyaların kendi kendini temizleme yeteneklerini incelemek için emülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanılarak yapılan polimer yapılı TiO_2 nanokompozitleri geliştirilecektir. Bunlar daha önce literatürde kullanılmayan yepyeni yapılar olacaktır. Ayrıca, TiO_2 nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitelerini artırmaya yönelik oluşturulacak polimer yapılar ile boyaların kendi kendini temizleme özelliği geliştirilecektir [1,4]. Tasarlanacak su bazlı boyaların stabilite, mekanik dayanım, korozyon direnci gibi özelliklerinin araştırılması da bu projenin ayırt edici özelliklerinden bir diğeridir.

İlk olarak sol-jel yöntemiyle titanyum dioksit nanopartiküller sentezlenmiştir. Bu nanopartiküller titanyum dioksitin üstün fotokatalitik özellikleri yardımıyla boyaya kendi kendini temizleme özelliğini katacaktır. Bu kapsamda nanopartiküllerin boyut ve kristal yapıda hangi fazda olduğu önemli bir detaydır. Titanyum dioksit nanopartiküllerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi için öncelikle SEM cihazı kullanılmıştır. Ayrıca DLS cihazı da kullanılarak nanopartiküllerin boyutları ölçülecektir. Daha sonrasında XRD ile nanopartiküllerin kristal yapısı karakterize edilerek nanopartikülün hangi fazda olduğu (anataz/rutil) gözlemlenmiştir. Şekil 1'de iki farklı sentez sonucu TiO_2 nanopartiküllerin XRD sonuçları ve SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 1. TiO_2 nanopartikül sentezi sonrası farklı kalsinasyon sıcaklıklarının TiO_2'in yapısına etkisinin XRD ve SEM sonuçlarıyla gösterimi.

Sentezlenen nanopartiküllerin boyutları çeşitli parametreler (titanyum kaynağı çeşidi, titanyum kaynağı/solvent oranı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, kalsinasyon sıcaklığı vb.) değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 1'de görüldüğü üzere örneğin farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapıldığında 250 °C'de herhangi bir XRD piki gözlemlenmezken 400 °C'de TiO_2'nin anataz fazıyla uyumlu pikler gözlemlenmiş, 600 °C'de ise hem anataz hem de rutil fazın pikleri gözlemlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı daha da arttırılarak yalnızca rutil fazın oluşturulması da sağlanabilir. SEM görüntülerinde ise

250 °C'de tamamen rijit bir TiO_2 yapı gözlemlenirken, 400 °C'de nanopartiküllerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

Sentez sonrası seçilen nanopartiküller metoksi silan yapılar ile modifiye edilmiştir. Bu aşamada metoksi silan yapılar emülsiyon ile nanopartiküllerin arasındaki uyumu artırmak amacıyla kullanılacaktır. Daha sonra sentezlenen organik nano TiO_2 yapılar emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle emülsiyon kompozit yapılar haline getirilerek su-bazlı boya formülasyonu içerisinde kullanılacaktır. Bu kısımda sentezlenen kompozit emülsiyon yapıların vizkozite, yoğunluk, -OH miktarı gibi özelliklerine bakılarak tasarım yapılacak, bunların sonucunda boya testleri başlatılacaktır. Üretilecek olan boyanın kendi kendini temizleme özelliğinin yüksek olması beklenmektedir. Bunun için UV ışığı altında testler gerçekleştirilecektir. Bunların yanı sıra boyanın stabilite ve mekanik dayanım gibi özelliklerinin de iyi olması beklenmektedir. Ayrıca, boyanın reolojik özellikleri, korozyon dayanımları ve değişen ortam koşullarına dayanımları incelenerek boyanın ortam koşullarında nasıl davranabileceği gözlemlenecektir. Bu özellikler göz önünde bulundurularak gerekirse boyanın bu dayanımlarının artırılması açısından formülasyon içerisinde değişiklikler yapılabilecektir.Bu çalışmanın sonucu olarak özgün bir boya tasarımı yapılacak olup üniversite/sanayi işbirliği sağlanacak ve aynı zamanda Ar-Ge çalışmaları kapsamında yeni bir ürün de çalışılmış olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Kendini temizleyen boyalar, nanokompozitler, TiO_2 nanoparçacıklar, emülsiyon polimerizasyonu, su bazlı boyalar

Kaynakça

1. N. K. Ray, V. Gundabala, Synthesis and characterization of titanium dioxide encapsulated poly(styrene-co-butyl acrylate-co-acrylic acid) nanocomposite latex, Progress in Organic Coatings, 11, 2017, 93-98.
2. Y. Luo, C. Feng, Q. Wang, Z. Yi, Q. Qiu, K. Lx, Z. Peng, Preparation and characterization of natural rubber/silica nanocomposites using rule of similarity in latex, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 28, 2013, 997-1002.
3. A. B. R. Mayer, W. Grebner, R. Wannemacher, Preparation of Silver−Latex Composites, J. Phys. Chem. B 2000, 104, 31, 7278–7285.
4. C. Ye, H. Li, A. Cai, Q. Gao, X. Zeng, Preparation and Characterization of Organic Nano-Titanium Dioxide/Acrylate Composite Emulsions by in-situ Emulsion Polymerization, Journal of Macromolecular Science, Part A, 48, 2011, 309-314.
5. M. Chen, L. Wu, S. Zhou, B. You, Synthesis of Raspberry-like PMMA/SiO2 Nanocomposite Particles via a Surfactant-Free Method, Macromolecules 2004, 37, 25, 9613–9619.
6. Y. Haga, S. Inoue,T. Sato, R. Yosomiya, Photoconductivity properties of zinc oxide encapsulated in polymers, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 139, 1986, 49-61.
7. B.Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. III. Characterization of encapsulation, Journal of Polymer Science Part A, 38, 2000, 4441-4450.

FARKLI DOĞAL ANTİOKSİDANLARIN POLİETİLENİN OKSİDASYON DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Özlem Pınar*, Mine Begüm Alanalp & Ali Durmuş

Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
ozlem.pinar950@gmail.com

Özet

Poliolefinler, ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama, döndürmeli kalıplama gibi eriyik şekillendirme süreçlerinde ve şekillendirilen ürünlerin kullanım ömürleri boyunca ortam koşullarının etkisiyle oksidatif bozunmaya uğramakta ve yapısal özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Bu sebeple, organik makromoleküller olan bu polimerlerin oksidasyona karşı dayanımlarının arttırılması için çeşitli sentetik veya doğal kaynaklı antioksidanlar kullanılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında; herhangi bir antioksidan katkı içermeyen düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve doğal kaynaklardan elde edilen çeşitli organik ekstraktlar (devedikeni, kahve, yeşil çay, kekik yağı ve resveratrol) kullanılarak eriyikte harmanlama yöntemi ile farklı bileşimlerde kompaundlar hazırlanmıştır. Hazırlanan kompaundların oksidatif bozunmaya karşı dayanımları, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazında izotermal ve non-izotermal koşullarda gerçekleştirilen oksidasyon indüksiyon testi (OIT) ve oksidasyon başlangıç sıcaklığı testi (OOT) ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, devedikeni ekstraktı ve resveratrolün yüksek antioksidan etkinlik gösterdiği belirlenmiştir. İzotermal oksidasyon indüksiyon testleri 200, 210, 220 ve 230 °C de gerçekleştirilmiş ve devedikeni ekstraktı ile hazırlanan PE kompaunların oksidasyon davranışları sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir.

Problem Durumu

Poliolefinler, ticari olarak en fazla üretimi ve tüketimi olan yarı-kristalin termoplastik grubudur. Polietilen (LDPE,LLDPE,HDPE vs.) ve polipropilen (*i*-PP,*syn*-PP, PPRc vs.) homo ve kopolimerlerinin dahil olduğu poliolefinler, şekillendirme kolaylığı, düşük maliyetleri, çevresel koşullara ve kimyasallara karşı üstün dayanımları gibi fiziksel özellikleri nedeniyle boru, ambalaj plastikleri, zirai örtü, medikal parçalar, otomotiv plastikleri, elyaf (halı, çuval, branda vs.) gibi birçok farklı endüstriyel uygulamada ve günlük hayatta kullanılmaktadır. Fakat poliolefinlerin, gerek ekstrüzyon, enjeksiyon gibi eriyik şekillendirme süreçlerindeki yıpratıcı ısıl-oksidatif koşullara gerekse şekillendirilen parçaların çok uzun kullanım ömürleri boyunca havanın ve sıcaklığın bozundurucu etkilerine karşı yapısal özelliklerini koruyabilmeleri için mutlaka oksidasyondan koruyucu katkılar (antioksidan) içermeleri gerekmektedir. Poliolefinlere genellikle fenolik yapılı antioksidanlar (*hindered phenols*) farklı oranlarda ilave edilmekte ve antioksidan katkıların (AO) tasarım ve formülasyon etkinliğine göre bu polimerlere 20-50 yıl arasında değişebilen kullanım ömrü biçilebilmektedir.

Son yıllarda, doğal ya da doğal kaynaklardan elde edilen/türetilen organik bileşiklerin polietilen ve polipropilenlere katkılanması ve antioksidan olarak kullanımlarına ilişkin çalışmalara rastlanmaktadır.

Ye ve diğ., bütil grupları içeren ligninin polipropilenin (PP) oksidasyon indüksiyon süresini önemli ölçüde iyileştirdiğini belirtmişlerdir [1]. Kirschweng ve diğ., rutin, silymarin ve quercetin gibi doğal antioksidan bileşiklerin polietilende (PE) antioksidan olarak kullanım etkinliğini incelemişlerdir [2]. Tatraaljai ve diğ. de, nar kabuğundan elde edilen ekstraktın PE için antioksidan olarak kullanımını incelemişlerdir [3].

Antioksidanlar işlevselliklerine ve etki mekanizmalarına göre birincil (*primer*) ve ikincil (*sekonder*) antioksidanlar olarak iki gruba ayrılabilir. Birincil antioksidanlar, serbest radikalleri substrattan daha hızlı yakalayarak ve onlarla reaksiyona girerek oksidasyon bozunmasını kesintiye uğratma yeteneğine sahiptir. Sıklıkla "hidroperoksit ayrıştırıcılar" olarak adlandırılan ikincil antioksidanlar, oksidasyon sırasında serbest radikaller oluşturabilen ve radikal olmayan, reaktif olmayan ve termal olarak kararlı ürünler verebilen hidroperoksitleri(ROOH) ayrıştırır [4].

Bu çalışmada, polietilenin oksidatif dayanımının arttırılması için birincil antioksidan olarak doğal kaynaklardan elde edilen devedikeni, kahve, kekik yağı ekstraktı ve resveratrol, ikincil antioksidan olarak ise ticari olarak en yoğun kullanılan sentetik bir antioksidan olan Irgafos168 kullanılmıştır.

Yöntem

Antioksidan içermeyen düşük yoğunluklu polietilen(LDPE), Petkim Petrokimya A.Ş.'den granül formunda temin edilmiştir. Birincil antioksidan olarak, doğal kaynaklardan elde edilmiş devedikeni, kahve, kekik yağı ekstraktı, resveratrol ve ticari olarak kullanılan Irganox®1010(BASF); ikincil antioksidan olarak, ticari ve sentetik Irgafos®168(BASF) toz formunda kullanılmıştır. Birincil antioksidanlar fenolik bileşikler içermekteyken, ikincil antioksidan ise organik fosfit bileşiğidir. Kompaundlar, laboratuvar ölçekli çift vidalı kap tipi eriyik karıştırıcıda, 75 devir/dak. vida hızında,160°C'de 5 dak. süreyle karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan kompaundların numune kodları ve bileşimleri Tablo 1'de verilmiştir.

Örneklerin oksidatif bozunma davranışları, SII Nanotechnology(Hitachi) marka, DSC 6200 model diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC) cihazında gerçekleştirilen oksidasyon indüksiyon süresi(OIT) ve oksidasyon başlangıç sıcaklığı testleri(OOT) ile belirlenmiştir. OIT testinde, alüminyum krözedeki 7-8 mg ağırlığındaki numune, azot gazı altında 20°C'den belirlenen test sıcaklığına (200, 210, 220, 230°C) 20°C/dak ısıtma hızıyla ısıtılır ve bu sıcaklıkta 5 dak bekletildikten sonra fırın süpürme gazı değiştirilerek fırın ortamı azottan oksijene (%99.9) çevrilir. Gaz değişim anından ekzotermik bozunmanın başlangıcına kadar geçen süre olarak tanımlanan oksidasyon indüksiyon süresi(OIT) belirlenir. Oksidasyon başlangıç sıcaklığı(OOT) testinde ise numune, oda sıcaklığından 180°C'ye kadar 20°C/dak ısıtma hızıyla inert gaz altında ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 3 dak. bekletildikten sonra gaz değişimi yapılarak oksidatif (%99.9O_2) ortamda 5°C/dak'lik bir hızla ısıtmaya devam edilerek ekzotermik bozunmanın başlangıç sıcaklığı tespit edilmiştir.

Tablo 1: Polietilen ve antioksidan (AO) katkılar ile hazırlanan numunelerin isimlendirmeleri ve içerikleri

Numune Adı	Kullanılan Katkı		Katkı Kullanım Oranı % Ağ.	
	Birincil AO	İkincil AO	Birincil AO	İkincil AO
LDPE	-	-	-	-
0.1 Irganox	Irganox 1010	Irgafos 168	0.1	0.2
0.1 Resveratrol	Resveratrol		0.1	0.2
1.0 Kahve	Kahve Ekstraktı		1	1
1.0 Kekik	Kekik Yağı Ekstraktı		1	1
0.1 Devedikeni	Devedikeni Ekstraktı		0.1	0.2
0.2 Devedikeni			0.2	0.2
1.0 Devedikeni			1	1

Beklenen/Geçici Sonuçlar

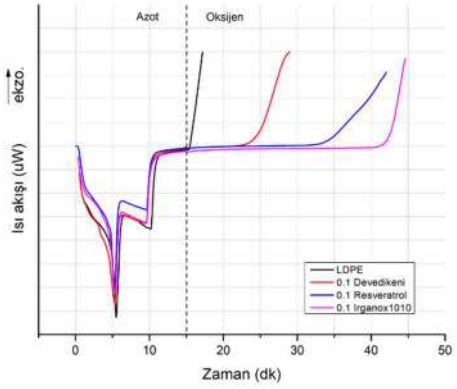
Tablo 2'de katkısız polietilen (LDPE) ve ağ.%1 oranında devedikeni, kahve, kekik yağı ekstraktı ve aynı oranda sekonder AO içeren örneklerin DSC'deki OIT sonuçları görülmektedir. 200°C test sıcaklığında elde edilen OIT sonuçları incelendiğinde, LDPE'nin hızlı bir şekilde oksidatif bozunmaya uğradığı, ilave edilen kahve ve kekik yağı ekstraktının oksidatif bozunma dayanımına bir katkıda bulunmadığı, devedikeni ekstraktının ise 170 dak OIT süresi ile polietilen bileşimlerinde belirgin bir antioksidan etkinliği gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 2: Katkısız polietilen ve devedikeni, kahve, kekik yağı ekstraktlarının aynı konsantrasyonda kullanılarak hazırlanan PE kompaundların OIT (@200°C) sonuçları

Numune Adı	OIT Test Sonucu (dak)
LDPE	2
1.0 Kekik	5.5
1.0 Kahve	10.5
1.0 Devedikeni	170

Literatürde, kırmızı üzüm, yer fıstığı ve yaban mersini gibi çeşitli kaynaklardan elde edilebilen resveratrolün poliolefinler için etkin bir antioksidan olabileceğini bildiren çalışmalar bulunmaktadır [5]. Bu çalışmada, yüksek antioksidan etkinlik gösteren DDE ile resveratrolün izotermal ve non-izotermal koşullardaki etkinlikleri kıyaslanmıştır.

Şekil 1'de katkısız LDPE ve ağ.%0.1 DDE, resveratrol, Irganox1010 ile ağ.%0.2 sekonder AO içeren örneklerin DSC'deki OIT(@210°C) termogramları verilmiştir. Şekil 1'deki eğriler incelendiğinde, LDPE'ye eklenen antioksidanlar, 210°C izotermal(OIT) koşullar altında LDPE'nin oksidatif bozunma direncini yüksek oranda arttırmıştır. En yüksek oksidatif indüksiyon süresi, ticari ve sentetik antioksidan Irganox1010 ile hazırlanan örneğe aittir.



Şekil 1: LDPE ve DDE, resveratrol, Irganox1010 ile ikincil AO içeren örneklerin OIT(@210°C) termogramları

Resveratrol ile hazırlanan kompaundun (0.1 Resveratrol) 210 °C test sıcaklığındaki OIT değeri, ağırlıkça aynı oranda DDE ile hazırlanan kompaunda (0.1 Devedikeni) oranla daha yüksektir.

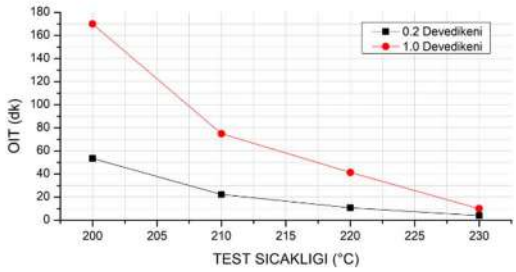
Tablo 3'de verilen sonuçlar, DDE'nin ağırlıkça %0.1'den %0.2'ye çıkması durumunda (0.2 Devedikeni) resveratrol ile hazırlanan kompaundun OIT süresine ulaşıldığını göstermektedir. Bu etkinin non-izotermal oksidasyon için de benzer olduğu tespit edilmiştir. Kompaund içerisindeki DDE konsantrasyonu arttırılarak oksidatif bozunmaya karşı direnci, sentetik bir antioksidan katkı etkinliği ile benzer seviyelere getirilebilir.

Tablo 3: Resveratrol, DDE ve Irganox 1010 ile hazırlanan numunelerin izotermal (OIT@210°C) ve non-izotermal (OOT) koşullardaki test sonuçları

Numune Adı	OIT Test Sonucu (dk)	OOT Test Sonucu (°C)
0.1 Resveratrol	19	234
0.1 Devedikeni	10	219
0.2 Devedikeni	23	231
0.1 Irganox	27	-

Resveratrol çeşitli doğal kaynaklardan ekstrakte edilebilmekte ve kaynağın türü ve yapısına göre bu ekstraktın içerisindeki aktif madde oranı dolayısıyla antioksidan etkinliği değişkenlik gösterebilmektedir. Bu durum, Takács ve diğ.'nin ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen resveratrolün PE'nin oksidayon dayanımına etkisinin inceledikleri çalışmada da belirtilmektedir [6]. Silimarin, devedikeni bitkisinden elde edilen ve devedikeni ekstraktının içerisindeki antioksidan etkinliğini sağlayan polifenolik yapılı aktif bileşiktir [7]. Silimarin, resveratrolün bitkisel kaynaklarındaki çeşitliliğin aksine, sadece devedikeninden elde edilmektedir. Bu şekilde, antioksidan etkinliğinin yanı sıra, bu etkinliğin araştırılması, geliştirilmesi ve tekrarlanabilir sonuç alınmasına da katkıda bulunur. Bu önemli avantajı sebebiyle, bu çalışmada devedikeni ekstraktının etkinliği daha detaylı olarak incelenmiştir.

Şekil 2'de, iki farklı DDE ve sekonder AO katkı oranında hazırlanan numunelerin (0.2 Devedikeni ve 1.0 Devedikeni) farklı sıcaklıklardaki OIT değişimleri görülmektedir. Test sıcaklığı 200 °C'den 210°C'e yükseldiğinde her iki numunenin de OIT süresinde diğer sıcaklıklara kıyasla ciddi bir düşüş olduğu görülmüştür.



Şekil 2: Ağ.%0.2 ve %1.0 DDE ile hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklardaki OIT sonuçları

Anahtar Kelimeler: Doğal Antioksidan, Polietilen, Devedikeni, Resveratrol

Kaynakça

[1] Ye, D., Li, S., Lu, X., Zhang, X., Rojas, O. J. Antioxidant and thermal stabilization of polypropylene by addition of butylated lignin at low loadings, ACS Sustainable Chem. Eng. 4, 5248−5257, 2016.

[2] Kirschweng, B., Vörös, B., Tatraaljai, D., Zsuga, M., Földes, E., Pukanszky, B., Natural antioxidants as melt stabilizers for PE: Comparison of silymarin and quercetin, European Polymer Journal 90, 456-466, 2017.

[3] Tatraaljai, D., Tang, Y., Pregi, E., Vagi, E., Pukanszky, B., Pomegranate extract for the processing stabilization of polyethylene, Journal of Vinyl and Additive Technology, 28(2), 321-330. 2022.

[4] Yu, Wenbin. Deterioration of polyethylene exposed to chlorinated species in aqueous phases: test methods, antioxidants consumption and polymer, Doktora Tezi, KTH Royal Institute of Technology, 2013.

[5] Busolo, M. A., & Lagaron, J. M. (2015). Antioxidant polyethylene films based on a resveratrol containing clay of interest in food packaging applications. Food packaging and shelf life, 6, 30–41.

[6] Takács, K., Pregi, E., Vagi, E., Renkecz, T., Tatraaljai, D., Processing Stabilization of Polyethylene with Grape Peel Extract: Effect of Extraction Technology and Composition, Molecules 2023, 28, 1011.

[7] Kirschweng, B., Vörös, B., Tátraaljai, D., Zsuga, M., Földes, E., & Pukánszky, B. (2017). Natural antioxidants as melt stabilizers for PE: Comparison of silymarin and quercetin. European Polymer Journal, 90, 456–466.

BAŞLATICILI KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME TEKNİĞİ İLE POLİ(AKRİLİK ASİT) NANO KAPLAMALAR

Kurtuluş Yılmaz*, Meryem Coplan, Mehmet Gürsoy & Mustafa Karaman

Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
kurtulusyilmaz3@gmail.com

Özet

Bu çalışmada poli(akrilik asit) (PAA) ince filmleri silikon alttaş ve cam yüzeylerine başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yöntemiyle kaplanmıştır. Çalışmada başlatıcı olarak di-tert-butil peroksit (TBPO) monomer olarak ise akrilik asit (AA) kimyasalı kullanılarak alttaş sıcaklığının ve öncül gazların reaktöre beslenme yönteminin (sürekli ve kesikli akış) kaplama hızına etkisi incelenmiştir. Çalışmadaki en yüksek kaplama hızı sürekli akışlı iCVD yöntemiyle alttaş sıcaklığının 15ºC olduğu koşullarda 26 nm/dk olarak elde edilmiştir. Alttaş sıcaklığındaki artış kesikli ve sürekli akışlı besleme yönteminde kaplama hızını düşürmüştür. Elde ettiğimiz bu sonuç kaplama kinetiğinin adsorpsiyon temelli olabileceğini göstermiştir. Kaplama kalınlıkları eş zamanlı olarak reaktörün üzerine entegre olan interferometre sistemi ile ölçülmüştür. Sentezlenen filmlerin kimyasal yapısı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), yüzey morfolojisi ise Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) kullanılarak analiz edilmiştir. iCVD yöntemiyle kaplanan filmlerin FTIR spektrumları monomer kalıntısının olmadığını ve monomerin foksiyonel gruplarının tamamen korunduğunu göstermiştir. Kaplanmış PAA yüzeylerinin ıslanabilirlik davranışlarını incelemek için su temas açısı ölçümü yapılmıştır. PAA filmlerin su temas açısı 7ºden azdır. Su temas açısının çok düşük olması yapının süperhidrofilik bir özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Problem Durumu

Akrilik asidin iCVD polimerizasyonu, hücrelerin yapışmasını ve çoğalmasını desteklemek için alttaş yüzeyini biyolojik olarak uyumlu hale getiren yüksek yoğunluklu karboksilik asit (-COOH) gruplarına sahip kaplamalar üretmek için araştırılmıştır. Sürekli akışlı iCVD (geleneksel) yönteminde öncül gazlar sürekli olarak reaktör içerisinde akar ve bir vakum pompası ile ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Reaktör basıncı bir kelebek vana kullanılarak ayarlanmaktadır. Kaplama sırasında öncül gazların reaktörden sürekli çıkışı çeşitli akış modellerine neden olmakta ve film kalınlığını etkilemektedir. Bu etkileri en aza indirmek için CVD reaktörünün tasarımı, reaksiyon basıncı ve akış hızı gibi reaksiyon koşulları dikkatli bir şekilde ayarlanmalıdır. Sürekli akışlı iCVD yönteminde kaplama yapılmadan önce monomer akış hızlarının kalibrasyonunda ve homojen film elde etmek için yapılan optimizasyon çalışmalarında önemli miktarlarda monomer tüketilmektedir. Bu monomer tüketimi pahalı ve sınırlı miktarda bulunan özel kimyasallar için önemli bir sorun oluşturmaktadır. Ayrıca iCVD yöntemi ile film kaplama hızları çok yüksek olabilir (> 200 nm/dk) ve bu durum kalın kaplamalar için istenilen bir durumdur. Ancak çok ince film kaplamalarının (<30 nm) istenildiği durumlarda sorun teşkil edebilir. Bu gibi problemleri ortadan kaldırmak için kesikli iCVD yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem kullanılarak monomer akış

hızlarının kalibrasyonu ortadan kaldırılmış, monomer tüketimi en aza indirilmiş ve tekrarlanabilir homojen PAA filmler daha kısa sürede üretilmiştir.

Yöntem

iCVD yöntemiyle PAA ince filmleri sentezlemek için başlatıcı olarak Di-tert bütil peroksit (TBPO) (Aldrich, 98%), monomerler olarak ise akrilik asit (AA) (Aldrich, 98%) kullanılmıştır. Filmler Si wafer (100, p-type) ve cam yüzeyine kaplanmıştır. Monomer ve başlatıcı paslanmaz bir kap içerisinde buharlaştırılmıştır. Monomer ve besleme hattı ısıtıcı bant yardımıyla sırasıyla 40 ve 50 ºC'ye ısıtılmıştır. Başlatıcının buhar basıncı yüksek olduğundan dolayı oda sıcaklığında tutularak buharlaştırılmıştır. Alttaş sıcaklığı çevirmeli su banyosu kullanılarak ayarlanmıştır. Reaksiyonun gerçeklemesi için gerekli ısı enerjisi Nikrom tellerden oluşan filament ızgarası kullanılara sağlanmıştır. Filament ve duvar sıcaklığını ayarlamak için varyak kullanılmıştır. Filament sıcaklığı, tellerden rasgele birine doğrudan bağlı bir K tipi termokapl (Omega) ile ölçülmüştür. Tüm çalışmalarda filament ve duvar sıcaklığı sırasıyla 230 ve 40 ºC'ye ayarlanmıştır. Reaktörü vakuma almak için vakum pompası kullanılmıştır. Reaktör basıncı kapasitans tipi manometer kullanılarak ölçülmüştür. Çalışmada farklı alttaş sıcaklıklarının (15, 20, 25 ve 30ºC) ve öncül gazların reaktöre beslenme şekillerinin (sürekli ve kesikli akış) kaplama hızına etkisi incelenmiştir. Sürekli akışlı yöntemde monomer ve başlatıcı kaplama boyunca reaktöre beslenilmiştir. Kesikli akışlı yöntemde ise monomer ve başlatıcı reaktör basıncına kadar beslenilmiş ve reaktör basıncına ulaştıktan sonra akışlar kapatılarak kaplama gerçekleştirilmiştir. Tüm kaplamalar 600 mTorr reaktör basıncında ve monomer/başlatıcı akış hızı 1/1 oranında gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Poli (akrilik asit) kaplama hızının en yüksek olduğu koşullar öncül gazların reaktöre sürekli olarak beslendiği, reaktör basıncının 600 mTorr, monomer/başlatıcı akış hızı oranın 1/1 ve alttaş sıcaklığının 15 ºC 'ye ayarlandığı durum olarak bulunmuştur. Çalışmadaki en yüksek kaplama hızı 26 nm/dk olarak elde edilmiştir. Kesikli akışlı iCVD yönteminde kaplama hızının sürekli akışlı sisteme göre düşük olmasının olası sebebi reaktörde yeterli miktarda monomer veya başlatıcının kalmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Poli (akrilik asit) filmlerinin her iki yöntemlede düşük alttaş sıcaklıklarında daha yüksek kaplama hızlarına ulaştığı gözlemlenmiştir. Literatür incelendiğinde kaplama hızının yüzeydeki monomer konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu ve düşük alttaş sıcaklıklarında monomer adsorpsiyon hızının yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu ve kaplama kinetiğinin adsorpsiyon temelli olabileceğini göstermiştir (1-4). iCVD kaplama tekniğinde herhangi bir çözücü kullanılmadığından saf bir kaplama elde edilebilir. Ayrıca çözücü kullanılmadığından dolayı da çevre dostu bir yöntemdir. Poli (akrilik asit) filmlerin FTIR spektrumları incelendiğinde yapıda monomer kalıntısına ait C=C pikinin olmadığı ve foksiyonel grupların tamamen korunduğu gözlemlenmiştir (5-7). Kaplanan Poli (akrilik asit) filmlerin su temas açılarının 7 den az olduğu ve süperhidrofilik özelliğe sahip olduğu bulunmuştur (8). iCVD yöntemiyle kaplanacak filmlerin kalınlığı hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir. iCVD kaplama yöntemiyle neredeyse her türlü alttaşa (cam, silikon alttaş, peçete fiber, toz vb.) ince film kaplamalar yapılabilir.

Silikon yüzey üzerindeki polimer film kalınlığı eş zamanlı olarak 633 nm He-Ne lazer kaynağı kullanılarak bir interferometre sistemi ile ölçülmüştür. iCVD yöntemiyle kaplanan poli (akrilik asit) ince filmlerinin yüzey pürüzlülüğü AFM analizi yapılarak belirlencektir. Poli (akrilik asit) ince filmlerinin yüzey pürüzlülüğü nm seviyesinde olabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: nano kaplama, ince film, poli(akrilik asit), iCVD, polimer

Kaynakça

1.Chen, N.; Reeja-Jayan, B.; Liu, A.; Lau, J.; Dunn, B.; Gleason, K. K., iCVD Cyclic Polysiloxane and Polysilazane as Nanoscale Thin-Film Electrolyte: Synthesis and Properties. *Macromol Rapid Commun* **2016,** *37* (5), 446-52.

2.Yılmaz, K.; Şakalak, H.; Gürsoy, M.; Karaman, M., Initiated Chemical Vapor Deposition of Poly(Ethylhexyl Acrylate) Films in a Large-Scale Batch Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019,** *58* (32), 14795-14801.

3.Lau, K. K. S.; Gleason, K. K., Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) of Poly(alkyl acrylates). *Macromolecules* **2006,** *39*, 3688-3694.

4.Şakalak, H.; Karaman, M., All-dry synthesis of poly(2-ethylhexyl acrylate) nanocoatings using initiated chemical vapor deposition method. *Progress in Organic Coatings* **2019,** *132*, 283-287.

5.Alf, M. E.; Asatekin, A.; Barr, M. C.; Baxamusa, S. H.; Chelawat, H.; Ozaydin-Ince, G.; Petruczok, C. D.; Sreenivasan, R.; Tenhaeff, W. E.; Trujillo, N. J.; Vaddiraju, S.; Xu, J.; Gleason, K. K., Chemical vapor deposition of conformal, functional, and responsive polymer films. *Adv Mater* **2010,** *22* (18), 1993-2027.

6.Chan, K.; Gleason, K. K., Initiated Chemical Vapor Deposition of Linear and Cross-linked Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) for Use as Thin-Film Hydrogels. *Langmuir* **2005,** *21*, 8930-8939.

7.Coclite, A. M.; Howden, R. M.; Borrelli, D. C.; Petruczok, C. D.; Yang, R.; Yague, J. L.; Ugur, A.; Chen, N.; Lee, S.; Jo, W. J.; Liu, A.; Wang, X.; Gleason, K. K., 25th anniversary article: CVD polymers: a new paradigm for surface modification and device fabrication. *Adv Mater* **2013,** *25* (38), 5392-423.

8.Yılmaz, K.; Gürsoy, M.; Karaman, M., Vapor Deposition of Transparent Antifogging Polymeric Nanocoatings. *Langmuir* **2021,** *37* (5), 1941-1947.

ÜRETAN-MODİFİYE ALKİD REÇİNE ESASLI BOYA ÜRETİMİ: SENTEZ, YAŞ BOYA VE KURU BOYA ÖZELLİKLERİ

Ferda Civan Çavuşoğlu [1,*] & Işıl Acar [2]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Beykent Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
ferdacavusoglu@beykent.edu.tr

Özet

Alkid reçineler; poliasitler, polioller ve tek fonksiyonlu yağ asidi veya yağların tepkimesi ile elde edilmektedir. Birçok polimer ile uyumlu olması ve geniş formülasyon özelliklerine sahip olması sebebiyle kaplama malzemelerinin üretimine uygundur ve çoğunlukla, sert ve sürekli bir film oluşturan boya ve vernik gibi yüzey kaplamalarında bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Alkid reçineler, farklı uygulamalarda kullanılmak üzere reçineye istenilen özelliklerin kazandırılması amacıyla çeşitli kimyasallar ile modifiye edilebilmektedir. Bu çalışmada, modifiye edici olarak toluen diizosiyanat (TDI) kullanılarak, farklı modifikasyon oranlarında, üretan-modifiye alkid reçineler sentezlenmiş ve belirlenen optimum modifikasyon oranındaki reçine, boya formülasyonunda bağlayıcı reçine olarak kullanılmıştır [1-5]. Öncelikle, farklı modifikasyon oranlarında sentezlenen üretan-modifiye alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri test edilmiş ve termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiştir. Daha sonra, seçilen optimum orandaki üretan-modifiye alkid reçinesi kullanılarak hazırlanan solvent bazlı boyanın yaş boya özellikleri, kuru boya özellikleri (fiziksel yüzey örtü testleri) ve ev kimyasallarına dayanım testleri (kimyasal yüzey örtü testleri) standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiş ve termal davranışları TGA yöntemi ile incelenmiştir.

Problem Durumu

Endüstrileşmenin hızlı bir şekilde artış göstermesi ve küresel ekonomideki iyileşmelere paralel olarak, boya sanayiinde de üretim ve talep artış göstermiştir. Kaplama/boya ürünlerinin, başta inşaat ve imalat sanayileri olmak üzere çok geniş bir alana kaynak sağlaması nedeniyle; boya sektörü, diğer sektörleri önemli derecede etkileyen ve aynı zamanda tüm sektörlerden etkilenen bir yapıdadır. Sektörün, iç cephe, dış cephe, deniz, otomobil, mobilya, ağır sanayi, yol çizgi, yüksek sıcaklık boyaları gibi pek çok alana hitap eden geniş bir ürün yelpazesi vardır. Bu doğrultuda, boyanın performansının uygulanacağı alana uygun olması, dirençli olması, uzun ömürlü olması yanı sıra ekonomik ve kolay uygulanabilir olması da gereklidir. Boyaya kullanım alanına göre farklı özellikler kazandıran ve performansını belirleyen en önemli bileşen ise, boyanın büyük bir kısmını oluşturun bağlayıcı reçinedir. Bu amaçla, alkid, poliester, poliüretan, epoksi, silikon, akrilik vb. gibi reçineler kullanılmaktadır. Boya endüstrisinde, sıklıkla bağlayıcı olarak tercih edilen alkid reçineler, boyanın aşınma, sertlik, esneklik, darbe dayanımı, parlaklık gibi fiziksel özelliklerinin yanı sıra; asit, ve çözücü dayanımı gibi kimyasal özellikleri üzerinde de etkilidir. Ayrıca, kullanılan bağlayıcı reçine, boyanın kuruma mekanizmasını ve kuruma süresini de

belirlemektedir. Boya sektöründe kullanılan bağlayıcılar içerisinde, alkid reçineler önemli bir yere sahiptir. Bunun başlıca nedenleri; fabrikasyon şartları, hammadde fiyatlarının uygun oluşu, ekonomik organik çözücülerde çözünmesi, depolama stabilitelerinin yüksek olması ve istenilen özelliklerin elde edilebilmesi için modifikasyon yapılabilmesi gibi avantajlara sahip olmalarıdır [6-8]. Üretan-modifiye alkid reçinelerden elde edilen filmlerin; hızlı kuruma özelliği, ahşap yüzeylerde parlak film oluşturması, kimyasal etkilere karşı yüksek dayanımı, diğer filmler üzerine uygunluk göstermesi ve sert/sağlam filmler oluşturması gibi avantajları vardır. Özellikle, alkid kaplamalardan daha iyi aşınma ve hidroliz dayanımı sağlaması başlıca avantajlarındandır [5, 9].

Yöntem

Dört komponentli, %50 yağ içerikli alkid reçine sentezinde; ağaç yağı asidi, ftalik anhidrit, trimetilol propan ve dipropilen glikol kullanılmıştır. Alkid reçinenin, toluen diziosiyanat ile farklı NCO/OH: 1/1, 1/2, 1/3 oranlarında gerçekleştirilen modifikasyon reaksiyonları sonunda, üretan-modifiye alkid reçinelerin sentezi gerçekleştirilmiş ve reçine filmlerinin fiziksel (kuruma derecesi, sertlik, aşınma dayanımı, adhezyon, darbe dayanımı, parlaklık) ve kimyasal (su, alkali, asit, tuz, çözücü, çevre dayanımları) yüzey örtü ve termal özelliklerine (TGA) göre optimum NCO/OH oranı belirlenmiştir. Reçinelerin karakterizasyonları için, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. En iyi sonuçlar, modifikasyon oranının NCO/OH: 1/1 olduğu durumda elde edilmiş ve bu oranda hazırlanan üretan-modifiye alkid reçine solvent bazlı boya formülasyonunda bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Boyanın hazırlanması, yüksek devirli disperser (Yökeş, VBR-12) kullanılarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; %65 (ağ.) katı maddeye seyreltilen üretan-modifiye alkid reçine, pigment ve ıslatıcı düşük devirli karıştırma ile homojen şekilde karıştırılarak pigment pastası hazırlanmıştır. İkinci aşamada; diğer katkı maddelerinin ilavesinden sonra karıştırma hızı kademeli şekilde arttırılmış ve tam bir dispersiyon için gerekli devir sayısında (çevresel hız: 20 m/s) karıştırma yapılmıştır. Böylece, pigmentlerin bağlayıcı tarafından tamamen ıslatılması sağlanarak boya hazırlanmıştır. Hazırlanan boyanın kaplama özellikleri; yaş boya, kuru boya (fiziksel yüzey örtü özellikleri) ve ev kimyasallarına dayanım (kimyasal yüzey örtü özellikleri) testleri ile belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sentezlenen dört komponentli alkid reçinenin, TDI ile farklı NCO/OH: 1/1, 1/2 ve 1/3 oranlarında gerçekleştirilen modifikasyon reaksiyonları sonunda elde edilen üretan-modifiye alkid reçinelerden; sert, parlak ve mükemmel adhezyonu olan filmler elde edilmiştir. Filmlere uygulanan testler sonucunda, farklı NCO/OH mol oranlarına sahip üretan-modifiye alkid reçineler arasında; sertliği 179 könig saniyesi, aşınma dayanımı 6000 mL kum, darbe dayanımı 200 kg.cm ve adhezyonu %100 ile en iyi fiziksel yüzey özellikleri NCO/OH mol oranı 1/1 olan reçinede gözlenmiştir. NCO/OH oranının artması ile sertlik, aşınma, darbe dayanımı değerlerinin bir miktar arttığı görülmüştür. NCO/OH:1/1 olan üretan-modifiye alkid reçine, boya formülasyonunda bağlayıcı olarak kullanılmış, diğer katkı maddeleri de eklenerek dispersiyon sistemi oluşturulmuştur. Hazırlanan sistemin yaş ve kuru boya testleri yapılmıştır.

Yaş boya testleri sonunda; katı madde miktarı (ASTM-D 1259): ağ.%75, yoğunluk (BYK yoğunluk kapları, ISO 2811): 1,07 g/cm³, viskozite (Brookfield DV2T döner viskozimetre, ASTM-D 2196):

33270 cP, akış süresi (BYK akış kapları, ISO 2431): 42,03 saniye, tanecik büyüklüğü (BYK grindometre, ASTM-D 1210-05): 7,5 Hegman/6,25 µ ve örtücülük (BYK örtücülük kartları, ISO 6504): 0,0269 g/cm² olarak belirlenmiştir.

50 µ'luk boya filmlerine uygulanan kuru boya testleri sonunda; kuruma derecesi (Erichsen 415/E kuruma-zamanı test cihazı, DIN 53 150): hava kurumalıda 24 saat sonunda 4, fırın kurumalıda (110°C'de 2 saat) 7 olarak bulunmuştur. Sertlik (Sheen könig sarkacı, DIN 53 157): 66 könig saniyesi; aşınma dayanımı (Erichsen 2511-11 kum-aşınma test cihazı, ASTM-D 968-05): 18000 mL kum; adhezyon (Erichsen GS10 çapraz-kesici, ASTM-D 3359-76): %100; darbe dayanımı (BYK Gardner darbe test cihazı, ASTM-D 2794-69): 50 kg.cm ve parlaklık (Sheen parlaklık ölçer, ASTM-D 523): 84 GU olarak bulunmuştur.

Aseton, etil asetat, metanol ve toluen kullanılan çözücü dayanımı testinde [10]; boya filmi asetondan etkilenmemiş diğer çözücülerden çok az etkilenmiştir. Çevre dayanımı (1 çevrim: 18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16°C'de buzdolabı + 3 saat 50°C'de etüv) testinde [10], 10 çevrim sonunda etkilenme olmamıştır.

Ev kimyasallarına dayanım testleri (ASTM-D 1308-02) kapsamında, daldırma ve spot test yöntemleri kullanılmıştır. Daldırma şeklinde uygulanan, alkali dayanımı (0,1 M NaOH) testinde, 6 saat sonunda etkilenme başlamış; 48 saat sonunda film yüzeyden tamamen ayrılmıştır. Asit dayanımı (%3 H_2SO_4) testinde; sıcak (80°C) ve soğuk (25°C) destile su dayanımı testinde; sabun ve deterjan dayanımı testlerinde 72 saat sonunda etkilenme olmamıştır. Spot olarak uygulanan, etil alkol, sirke (asetik asit) ve içecek (çay, kahve, kola) dayanımı testlerinde, 4 saat sonunda etkilenme gözlenmemiştir.

Sonuç olarak, sentezlenen üretan-modifiye alkid reçinenin solvent bazlı boya üretiminde bağlayıcı komponent olarak kullanımı başarıyla gerçekleştirilmiş ve üstün kaplama özellikleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Üretan-modifiye alkid reçine, sentetik boya, yüzey kaplama özellikleri, yaş boya testleri, kuru boya testleri

Kaynakça

[1] Hofland, A., 2012, Alkyd Resins: From down and out to Alive and Kicking, Prog. Org. Coat., 73, 274– 282.

[2] Jones, F.N. 2003, Alkyd resins in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[3] Saçak, M., 1998, Polimer Kimyasına Giriş, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara.

[4] Ploeger, R., Scalarone, D., Chiantore, O., 2008, The Characterization of Commercial Artists Alkyd Paints, J.Cultural Heritage, 9, 412-419.

[5] Civan Çavuşoğlu, F., 2019, Atık PET Ara Ürünlerinden Üretan Modifiye Alkid Reçinesi Üretimi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa.

[6] Türkiye'de ve Dünya'da Boya Sanayi, 2018, Preview 2018-PaintİstanbulTurkcoat, 20-21 Mart 2018 InterContinental Hotel Istanbul.

[7] Tunçgenç, M., 2015, Boya Sanayisinin Dayandığı Bilimsel ve Teknolojik Temeller, Türk Boya Sanayisi Raporu, İzmir.

[8] Bulak, E., Acar, I., 2014, The Use of Aminolysis, Aminoglycolysis and Simultaneous Aminolysis-Hydrolysis Products of Waste PET for Production of Paint Binder, Polym. Eng. Sci., 54, 2273-2281.

[9] Civan F., Özaltun D., Acar I., Güçlü G., 2016, Üretan Modifiye Alkid Reçineler, Turkcoat Magazine (Boyatürk), Sayı 65, 18-26.

[10] Mizutani T., Arai, K., Miyamoto, M., Kimura, Y., 2006, Application of Silica-Containing Nano-Composite Emulsion to Wall Paint: A New Environmentally Safe Paint of High Performance, Prog. Org.Coat., 55, 276-283.

POLİELEKTROLİTLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI VE HARMAN ORANININ ÇOK TABAKALI FİLMLERİN GELİŞİMİNE ETKİSİNİN QCM-D TEKNİĞİYLE TAKİBİ

Dilara Yılmaz Aykut*, Öznur Yolaçan & Hüseyin Delıgoz

Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
dilarayilmaz77@gmail.com

Özet

Fonksiyonel ince film teknolojisinin gelişmesine bağlı olarak biyoteknoloji [1], enerji [2] ve membran teknolojileri [3] gibi alanlarda önemli gelişmeler yaşanmaktadır. Fonksiyonel ince filmlerin ilaç salım uygulamalarında kullanımlarının son yıllarda büyük ilgi çekmesi, yeni ve alternatif yaklaşımların araştırılmasına neden olmaktadır. Bu yaklaşımlar arasında farklı kullanım alanlarına sahip ince filmlerin yüzey özelliklerini kontrol edebilmek için tabakalı kaplama (Layer-by-Layer) (LbL) yöntemi ümit verici bir teknik olarak geçen yıllarda öne çıkmıştır [4]. Kuartz Kristal Mikrobalans-Dissipasyon (QCM-D) sistemi, son yıllarda LbL ince film tekniği ile üretilen filmlerin karakterizasyonu için kullanılan tekniklerden birisi olarak dikkat çekmektedir [5-7]. QCM-D tekniği ile saf ve harman yapılı çok tabakalı fonksiyonel filmlerin zayıf Poli(alilamin hidroklorit) (PAH) ve zayıf anyonik polielektrolit olarak Poliakrilik asit (PAA), kuvvetli anyonik polielektrolit olarak Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS) kullanımıyla saf ve harman yapılı çok tabakalı fonksiyonel filmlerin hazırlanması ve tabaka sayısına bağlı olarak adsorplanan madde miktarı değişimlerinin QCM-D tekniği ile izleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca iki farklı molekül ağırlığına sahip (Mw: 450.000, Mw: 5.000) PAA kullanımı incelenmiştir. Hazırlanan çok tabakalı filmlerin QCM-D ve özel UV-Suprasil kuartz cam yüzeylere kaplanarak gerçekleştirilen UV-vis, Yüzey Temas Açısı ve SEM analizleriyle detaylı karakterizasyonu tamamlanmıştır.

Problem Durumu

Harman polielektrolitlerden LbL tekniği kullanılarak fonksiyonel ince filmlerin hazırlanması üzerine QCM-D ve UV-Vis ile eş zamanlı incelenmesiyle ilgili kısıtlı sayıda çalışma vardır. Sunulan bu yaklaşımla birlikte LbL harman yapılı fonksiyonel ince filmlerin konvansiyonel filmlere göre; daha hassas film kalınlığı, morfolojisi, kompozisyonu ve ıslatılabilirlik özelliği incelenmiştir. Ayrıca Kuartz Kristal Mikrobalans-Dissipasyon (QCM-D) sistemi, son yıllarda LbL ince film tekniği ile üretilen filmlerin karakterizasyonu için kullanılan tekniklerden birisi olarak dikkat çekmektedir. Bu tekniğin tercih edilmesinin en önemli nedenleri, çok küçük kütle değişimlerine bile hassas olması ve adsorban ile adsorbent arasındaki etkileşimin hassas biçimde belirlenebilmesidir. Tekniğin bu özelliği, çok tabakalı LbL ince filmlerin üretilebilirliği ve yapıların tabaka kontrolü için de kullanılmasına olanak sağlamasıdır. Bu çalışmada çok tabakalı saf ve harman yapılı polielektrolit fonksiyonel filmlerin istenen özelliklerini istenilen uygulama alanına göre ayarlanabilir hale getirebilmek için anyonik bir

polielektrolit olarak yüksek ve düşük molekül ağırlıklı PAA kullanılmış olup QCM-D ve UV-Vis cihazı ile eş zamanlı karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Yöntem

1. Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

Polielektrolit (PE) çözeltileri hazırlanırken, çözeltilerin konsantrasyonu hepsinde standart olup literatür çalışmalarından 0,01 M olarak belirlenmiştir. PE hazırlanmasında çözücü olarak, iletkenliği 25°C'de 18.2 mΩ olan ultra saf su kullanılmıştır.

2. Çok Tabakalı Saf ve Harman Yapılı LbL Filmlerin QCM-D Cihazı ile Hazırlanması

Altın kaplı kuvartz kristal sensör, LbL çok katmanlı film oluşumu için öncelikle Milli-Q ultra saf su (USS), %25 amonyak ve hidrojen peroksit (5:1:1, hacim) karışımı ile temizlendi, 10 dk süreyle 75◦C'ye ısıtıldı ve azot gazı akımında kurutulmuştur. Sensör 10 dk UV/Ozon sisteminde bekletilerek yüzeyi hidrofilize edildi. LbL kendi kendine bir araya gelen saf ve harman yapılı filmlerin hazırlanmasında, PE çözeltileri sırasıyla 10 dakika boyunca kuartz kristal sensör üzerinden geçirilmiştir. Ardından 5 dakika USS ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. 10 tabakalı saf bir LbL film (PAH/PSS)10 şeklinde gösterilirken, %50 PSS ve %50 PAA içeren PE çözeltisinden hazırlanan harman yapılı LbL film (PAH/PSS50PAA50)10 şeklinde kısaltılarak gösterilmiştir.

3. Hidrofilize Cam Destek Üzerinde LbL Fonksiyonel Filmlerin Hazırlanması

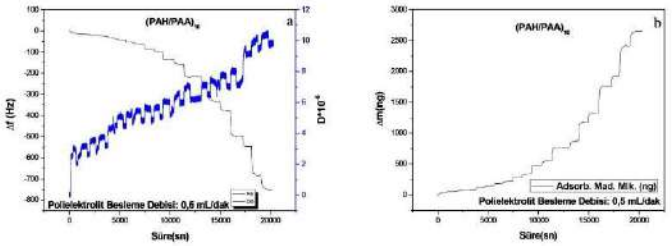
Kuartz cam destekler piranha solüsyonu (H_2SO_4:H_2O_2, 7:3 hacimce) ile temizlendikten sonra 3-aminopropilmetildietoksisilan ile işleme tabii tutulmuştur ve azot ile kurutulmuştur. *PE çözeltileri 10 dakika geçirilirken ardından 5 dakika boyunca USS ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir.*

4.Karakterizasyon

QCM-D, UV-Vis, Temas Açısı ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

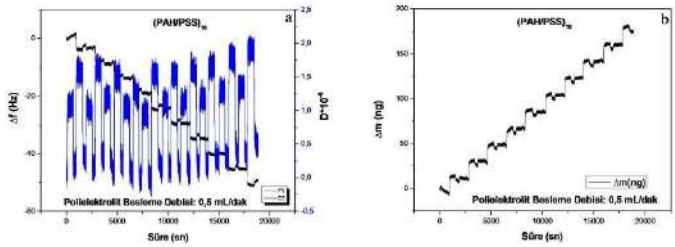
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma kapsamında pH'a bağlı yapısal değişikliklerin çok tabaka oluşumuna ve adsorpsiyonuna/desorpsiyonuna etkilerini incelemek amacıyla zayıf polielektrolitlerin kullanımı hedeflenerek PAA tercih edilmiştir. PAA'nın molekül ağırlığının (Ma) çok tabaka oluşumuna ve çok tabaka adsorpsiyonuna etkilerini incelemek amacıyla iki farklı Ma'da (Mw: 450.000 ve Mw: 5.000) PAA kullanımı araştırılmıştır. Yüksek Ma PAA kullanılarak hazırlanan filmlerin QCM-D eğrileri **Şekil 1-5**'te sunulmuştur.



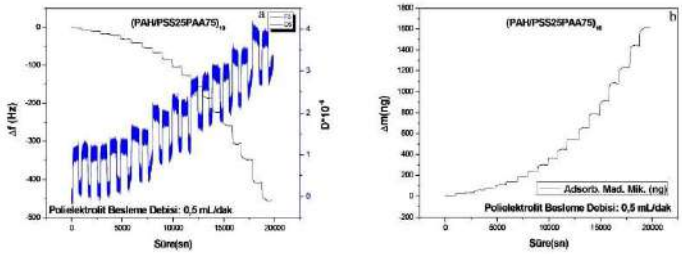
Şekil 1. 10 tabakalı LbL PAH/PAA filmin süreye bağlı (a) frekans-dissipasyon ve (b) kütle değişimleri.

Şekil 1'de (PAH/PAA)10 filminin sonrasında 2.660ng polielektrolit tabakasının yüzeye adsorplandığı gözlenmiştir.

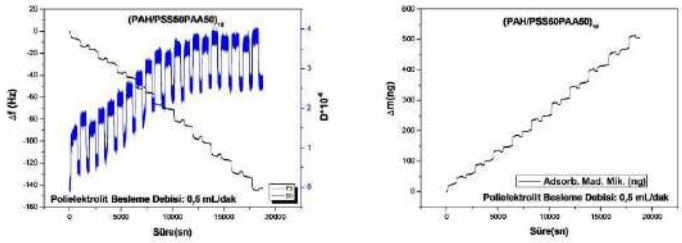


Şekil 2. 10 tabakalı LbL PAH/PSS filmin süreye bağlı (a) frekans-dissipasyon ve (b) kütle değişimleri.

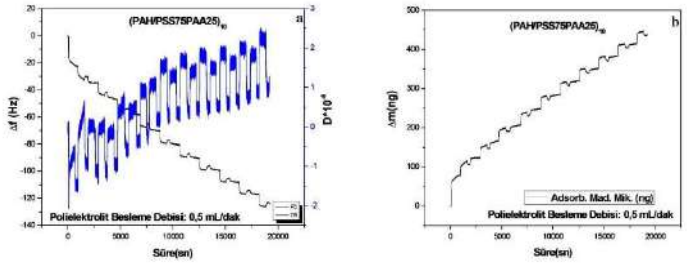
Şekil 2'de (PAH/PSS)10 filminine ait QCM-D grafiğinden adsorplanan madde 182ng olarak bulunmuştur.



Şekil 3. 10 tabakalı LbL PAH/PSS25PAA75 filmin süreye bağlı (a) frekans-dissipasyon ve (b) kütle değişimleri.

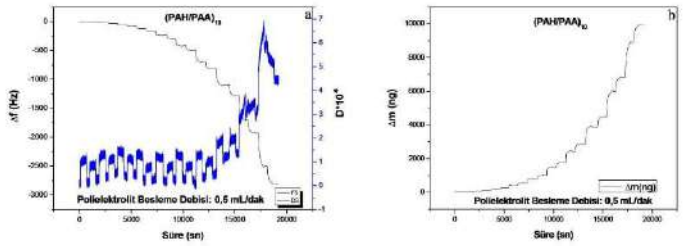


Şekil 4. 10 tabakalı LbL PAH/PSS50PAA50 filmin süreye bağlı (a) frekans-dissipasyon ve (b) kütle değişimleri.



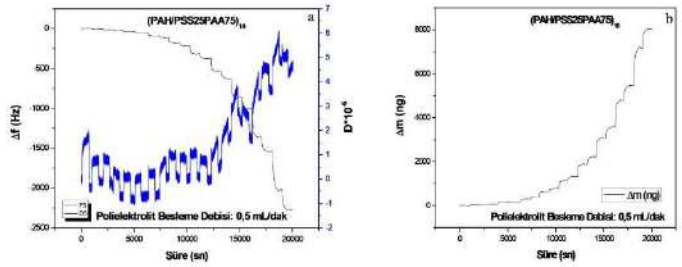
Şekil 5. 10 tabakalı LbL PAH/PSS75PAA25 filmin süreye bağlı (a) frekans-dissipasyon ve (b) kütle değişimleri.

Harman filmlerin adsorplanan madde miktarları da 446ng ile 1.607ng arasında değişmektedir. PAA'nın düşük Ma kullanımıyla hazırlanan filmlerin QCM-D grafikleri **Şekil 6-9**'da sunulmuştur.

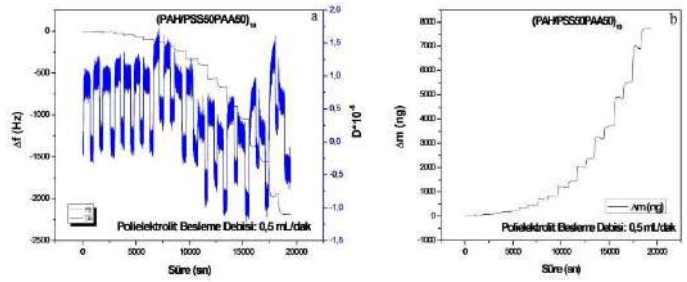


Şekil 6. 10 tabakalı LbL PAH/PAA (PAA Mw:5,000 g/mol) filmin süreye bağlı (a) frekans-dissipasyon ve (b) kütle değişimleri.

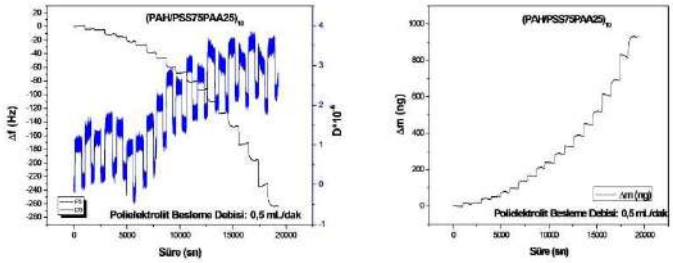
Düşük Ma PAA'dan hazırlanan (PAH/PAA)10 filminin adsorplanan madde miktarının 10mikrogram olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7. 10 tabakalı LbL PAH/PSS25PAA75 (PAA Mw:5,000 g/mol) filmin süreye bağlı (a) frekans-dissipasyon ve (b) kütle değişimleri.

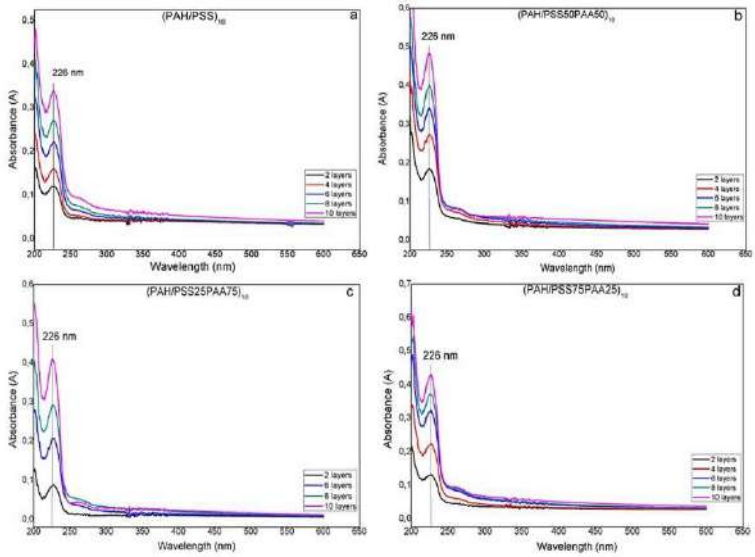


Şekil 8. 10 tabakalı LbL PAH/PSS5025PAA50 (PAA Mw:5,000 g/mol) filmin süreye bağlı (a) frekans-dissipasyon ve (b) kütle değişimleri.

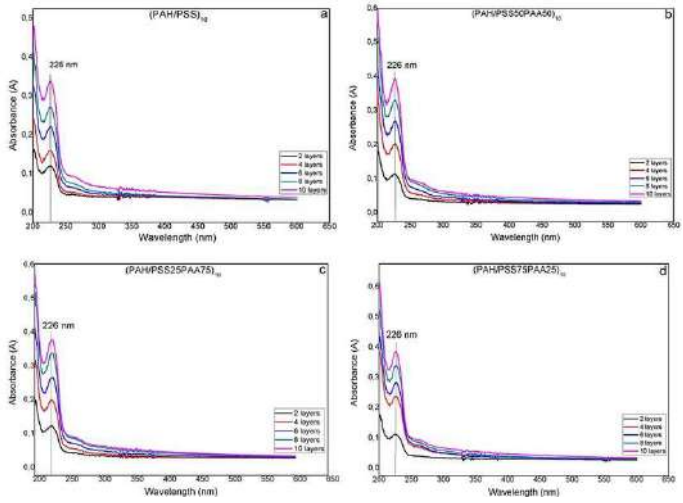


Şekil 9. 10 tabakalı LbL PAH/PSS25PAA75 (PAA Mw:5,000 g/mol) filmin süreye bağlı (a) frekans-dissipasyon ve (b) kütle değişimleri.

LbL filmlerin oluşumunu incelemek amacıyla UV-vis analizleri gerçekleştirilerek hazırlanan saf/harman yapılı filmlere ait grafikler **Şekil 10-11**'de gösterilmiştir.



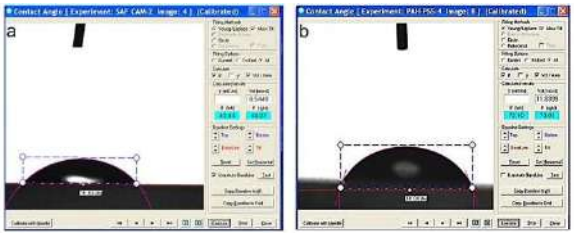
Şekil 10. (PAH/PSS)10 LbL filmine ait UV-vis grafiği (PAA Mw:450,000 g/mol).



Şekil 11. (PAH/PSS)10 LbL filmine ait UV-vis grafiği (PAA Mw:5,000 g/mol).

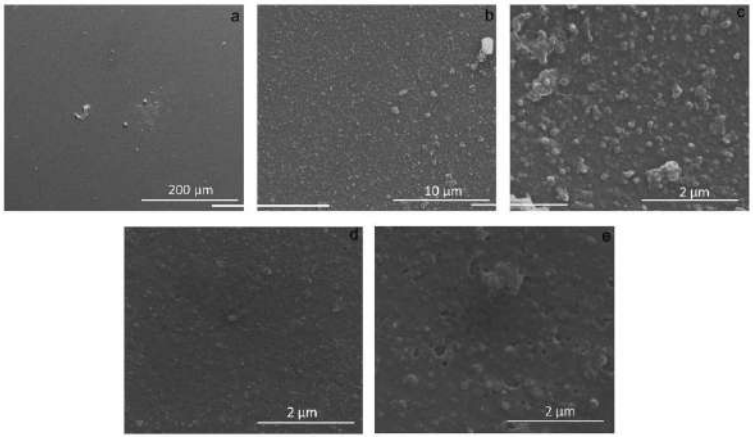
Sonuçlar incelendiğinde PAA Ma'daki düşmeye bağlı olarak yüzeyin harman içerisindeki PSS ile kaplanmaya eğilim gösterdiğini düşündürmektedir.

Hazırlanan filmlerin yüzey ıslanabilirlik ve morfolojisini incelemek amacıyla analizler gerçekleştirilmiş, sonuçlar **Şekil 12 ve Şekil 13**'de verilmiştir.



Şekil 12. Kuartz Cam Desteğin Yüzey Temas Açısına Ait Görünüm.

Temas açısı değeri 42,4 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç kimyasal olarak işleme tabi tutulan camın yüzeyinin hidrofilik yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 13. (PAH/PSS)20 filme ait (a) 500, (b) 10.000 ve (c) 50.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

(PAH/PSS)20 filminin 500 büyütmede yüzey düzgün görünmekle birlikte filmin büyütme oranı arttırıldığında yüzeyde farklı boyutlarda kümelenmiş taneciklerin (aglomeratların) oluştuğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tabakalı Kaplama, QCM-D, Polielektrolit Çok Tabakalar, İnce Film

Kaynakça

[1] Rui R. Costa, Manuel Alatorre-Meda, João F. Mano, Drug nano-reservoirs synthesized using layer-by-layer technologies, Biotechnology Advances, 33, Issue 6, 2015, 1310-1326, https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.04.005.

[2] Azadmanjiri, J., Berndt, C. C., Wang, J., Kapoor, A., Srivastava, V. K., & Wen, C. (2014). A review on hybrid nanolaminate materials synthesized by deposition techniques for energy storage applications. *Journal of Materials Chemistry A*, *2*(11), 3695-3708.

[3] Yusuf, A., Sodiq, A., Giwa, A., Eke, J., Pikuda, O., De Luca, G., ... & Chakraborty, S. (2020). A review of emerging trends in membrane science and technology for sustainable water treatment. *Journal of cleaner production*, *266*, 121867.

[4] Decher, G. 1997. "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites", Science, 277, 1232-1237.

[5] Crespilho, F.N., Zucolotto, V., Jr. Oliveira, O.N., Nart, F.C. 2006. "Electrochemistry of Layer-by-Layer Films: A Review" Int. J. Electrochem. Sci, 1, 194-214.

[6] Yılmaztürk, S. 2009. "Yakıt Hücreleri İçin Tabakalı Kaplama Yöntemi İle Polimer Elektrolit Membranların Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[7] Hong, J., Kim, B.S., Char, K., Hammond, P.T. 2011. "Inherent Charge-Shifting Polyelectrolyte Multilayer Blends: A Facile Route For Tunable Protein Release From Surfaces", Biomacromolecules, 12, 2975.

DUAL ROTASYON TİP KARIŞTIRMA TEKNİĞİ İLE MASTERBATCH ÜRETİMİNİN POLİPROPİLEN/SEBS/HALLOYSİT NANOKOMPOZİTLERİN MORFOLOJİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Emre Tekay [1], Nihan Nugay [2], Turgut Nugay [2] & Sinan Şen [1,*]

[1] Polimer Malzeme Mühendisliği Yalova Üniversitesi
[2] Kimya Bölümü Boğaziçi Üniversitesi
sinans@yalova.edu.tr

Özet

Bu projede, polipropilen (PP)/maleik anhidrit aşılı poli(stiren- b-etilen-ko-bütilen-b-stiren) triblok kopolimer (SEBS-g-MA)/halloysit nanotüp (HNT) üçlü nanokompozitler, iki yöntemle hazırlanmıştır. Tek adımda, tüm bileşenlerin eşzamanlı eriyik karıştırılaması (SM) gerçekleştirilmiştir. İki adımlı masterbatch (MB) yöntemde ise, önce dual rotasyonlu plenatary karıştırma mekanizması ile HNT/SEBS-g-MA masterbatch hazırlanmış ve ardından PP ile eriyik olarak harmanlanmıştır. Organofilik HNT (Org-HNT), setiltrimetil amonyum bromür ile kriyoskopik genişletme/modifikasyon tekniği (CXP/M) yöntemiyle hazırlanmıştır. SM ve MB tekniklerinin, kompozitlerin morfolojik yapıları ve mekanik özellikleri üzerine etkileri tartışılmıştır. Morfolojik çalışmalar, SM tekniği ile matris içinde Org-HNT'lerin büyük agregatlarını içeren mikrokompozit yapıların oluştuğunu göstermiştir. Buna karşın, MB tekniğinde, elastomerik fazın nanotüpleri enkapsüle etmesi ile, gelişmiş mekanik özelliklere yol açan matris içinde iyi bir HNT dispersiyonu elde edilmiştir. Özellikle, ağırlıkça % 3 Org-HNT ve %9 SEBS-g-MA kullanarak MB tekniği ile hazırlanan üçlü nanokompozit, saf PP'ye kıyasla %200 daha yüksek darbe dayanımı sergilemiştir. Bu sonuç, MB yöntemi ile iyi bir sertlik-tokluk dengesi sağlayan matris içinde ince dağılmış, enkapsüle edilmiş ve uyumlaştırılmış silika nanotüplerin varlığına dayandırılmıştır.

Bu proje, Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri Koordinasyon Birimi (proje no. 2017/DR/0003) tarafından desteklenmiştir.

Problem Durumu

Son yirmi yılda, özellikle maleik anhidrit (MA) aşılı polipropilen (PP-g-MA) olmak üzere farklı uyumlaştırıcılar kullanılarak nanokillerin, PP matrisle karışımını iyileştirmek için birçok girişimde bulunulmuştur [1]. MA üzerindeki hidroksil ve/veya asit grupları ile kilin hidrofilik yüzeyi arasındaki hidrojen bağının, PP ve organokil arasındaki etkileşimi arttırdığı raporlanmıştır. Diğer yandan, nanokillerin kullanımının PP matrisi güçlendirirken, tokluğunu ve darbe direncini azalttığı bulunmuştur [2-5]. Bu nedenle, PP-g-MA'ya alternatif olarak hem istenen mukavemet hem de tokluk özelliklerini elde etmek için PP-organokil nanokompozitlerinin hazırlanmasında elastomerik gruplar da dahil olmak üzere farklı toklaştırıcı/uyumlaştırıcılar kullanılmıştır [6-11]. Bu çalışmada, SEBS-g-MA

uyumlaştırıcı/toklaştırıcısı ile modifiye edilmiş yüksek darbe mukavemetine sahip PP/halloysit nanokompozitlerin üretilmesi için uygun bir yöntemin belirlenmesine çalışılmıştır. Üretilecek üçlü kompozit malzemede, polimer matris ve silika nanotüpler arasında güçlü bir arayüzey oluşumu, kullanılan üretim sürecinin yanı sıra uyumlaştırıcının etkinliğine de kritik derecede bağlıdır. Bu amaçla, hem geleneksel eş zamanlı eriyik karıştırma hem de yeni bir elastomer/nanotüp masterbatch hazırlama ve ardından PP ile eriyik karıştırma içeren iki aşamalı bir yöntem çalışılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Önerilen masterbatch hazırlama tekniği, eriyik karıştırma yerine oda sıcaklığında yüksek hızda plenatary karıştırma tekniğine dayanmaktadır. Yüksek hızda konsantre çözeltinin karıştırılması, eriyik işlemede sıklıkla karşılaşılan SEBS-g-MA'nın olası termal bozulmasını ortadan kaldıracağı düşünülmüştür. Ayrıca, halloysit dolgusunu (HNT) organofilik (Org-HNT) hale getirmek için nanotüplere yeni ve basit bir "kriyoskopik genişletme/modifikasyon" (C-XP/M) tekniği uygulanmıştır. Yukarıda bahsedilen masterbatch hazırlama işlemi sırasında elastomerik uyumlaştırıcının, Org-HNT'lerle geleneksel eş zamanlı eriyik karıştırmaya kıyasla, daha etkili bir şekilde etkileşime gireceği ve böylce SEBS elastomer fazının nanotüplerle olan takviyesinin, nanokompozitlerin darbe enerjisi emilimine katkıda bulunacağı düşünülmüştür. Konvansiyonel eriyik harmanlama ve masterbatch tekniği üretim yöntemlerinin morfolojik özellikler ve elde edilen nanokompozitlerin nihai mekanik performansları üzerindeki etkileri, sabit bir nanotüp / uyumlaştırıcı oranında farklı miktarlarda Org-HNT'lerin bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır.

Yöntem

Silika nanotüplerin modifikasyonu, yeni ve basit bir kriyoskopik genişletme/modifikasyon (C-XP-M) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, CTAB (setil trimetil amonyum bromür) modifiye edici varlığında, nanotüp lümenlerindeki donmuş su moleküllerinin yardımıyla HNT'lerin kriyoskopik genişlemesine ve ardından liyofilizasyon/süblimleşme ile organofilik HNT'lerin üretilmesine dayanmaktadır.

Üçlü PP/SEBS-g-MA/Org-HNT nanokompozit bileşiklerini hazırlamak için iki farklı proses izlenmiştir. Eş zamanlı karıştırma yönteminde (SM), PP, SEBS-g-MA ve Org-HNT, ters yönde dönen bir dahili karıştırıcıda doğrudan eriyik harmanlanmıştır. Masterbatch bazlı eriyik karıştırma (MB) yönteminde ise, nanotüp ve uyumlaştırıcı/toklaştırıcıdan üretilen bir masterbatch, ilk olarak plenaraty dual rotasyon tipi yüksek hızda çalışan bir karıştırıcıda hazırlanmıştır. İlk adımda üetilen masterbatch daha sonra PP ile eriyik halde karıştırılmıştır.

Saf ve modifiye edilmiş nanotüplerin X-ışını difraksiyonu (XRD) ve ısıl gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile sırasıyla kristal yapılarının ve organofilikleştirme oranının karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Nanokompozitlerin morfolojik yapıları, taramalı elektron mikroskop (SEM) ve geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, malzemelerin çekme mukavemeti ve darbe mukavemeti testleri gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Projede, organofilik HNT'ler ve yüksek darbe dayanımlı PP bazlı üçlü nanokompozitler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Nanotüplerin XRD nalizlerinden, Org-HNT difraktogramında bazal kristallerin piklerin varlığı, HNT'nin tübüler yapısının korunduğunu göstermiştir. HNT'lerin organik modifikasyonu TGA ile de gösterilmiştir. 600°C'de nanotüpler arasındaki ağırlık kaybı farkı %8,6 olarak bulunmuştur ve bu sonuç CTAB'ın çoğunun HNT yüzeyi ile etkileşime girdiğini doğrulamıştır. SEM analizlerinden, silika nanotüplerin, intertubular etkileşimlerinin organik modifikasyon ile azaltılmış olduğu ve bazı HNT'lerin uçlarının/kenarlarının hem deforme olduğu hem de genişlediği açıkça görülmüştür. Bu sonuç, donmuş su moleküllerinin liyofilizasyonu sırasında nanotüp lümenlerinin bozulmasına ve CTAB moleküllerinin HNT'lerin kenarlarındaki/yüzeylerindeki SiO- gruplarıyla etkileşimine dayandırılmıştır. Nanokompozitlerin üretiminde, İki aşamalı yeni masterbatch hazırlama tekniği (MB) uygulanmış ve sonuçlar klasik eşzamanlı eriyik harmanlama yöntemi (SM) ile karşılaştırılmıştır. SEM analizleri, MB tekniği kullanıldığında, matris içinde nanotüplerin ince bir dağılım sergilediğini göstermiştir. SM yöntemi ise büyük HNT agregalarına sahip mikro kompozit yapılar vermiş ve düşük tokluk ve darbe dayanımı değerlerine yol açmıştır. Çekme testi sonuçları, akma dayanımı, modül ve tokluk arasında, MB tekniği ile hazırlanan ve ağırlıkça %3 Org-HNT ve %9 SEBS-g-MA içeren bir PP nanokompozit kompozisyonu ile optimize edilmiş bir denge kurulabildiğini göstermiştir. Bu nanokompozit, darbe dayanımında, saf polimere göre yaklaşık %200'lük bir artış sergilemiştir. Ayrıca, SEM analizlerinden, ağırlıkça %3 Org-HNT ve %9 SEBS-g-MA içeren nanokompozitte sünek bir kırılma gerçekleştiği ve gelişmiş tokluk ve darbe dayanımı özellikleri ile paralel olarak nanotüp çıkma ve çatlak köprüleme tipi enerji emici kırılma mekanizmalarının oluştuğu görülmüştür. Sonuç olarak, PP bazlı üçlü kompozit üretiminde, HNT/SEBS-MA masterbatch kullanımının, konvansiyonel eriyik harmanlama yöntemine kıyasla, mekanik özellikleri iyileştirmede daha etkili olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: polimer nanokompozit, silika nanotüp, mekanik özellikler, termoplastik elastomer

Kaynakça

1. M.H. Gabr, W. Okumura, H. Ueda, W. Kuriyama, K. Uzawa, I. Kimpara, Compos. B, 69, 94 (2015).

2. M. Ardanuy, J. Velasco, M. Antunes, M. Rodriguez-Perez, J. de Saja, Polym. Compos., 31, 870 (2010).

3. Kusmono, Z.M. Ishak, and W. Chow, T. Takeichi, Rochmadi, Eur. Polym. J., 44, 1023 (2008).

4. C.G. Sanporean, D. Donescu, Z. Vuluga, J.C. Christiansen, E.A. Jensen, H. Paven, Sci. Bull. Ser. B: Chem. Mater. Sci., 75, 3 (2013).

5. S. Tjong, Y. Meng, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 41, 2332 (2003).

6. M.R. Nakhaei, A. Mostafapour, G. Naderi, Polym. Compos., in press. DOI: 10.1002/pc.23942.

7. J.W. Lim, A. Hassan, A.R. Rahmat, M.U. Wahit, Polym. Int., 55, 204 (2006).

8. C. Bagcioglu, E. Altuntas, S. S¸en, M. Bora _Islier, O.G. Ersoy, N. Ersoy, T. Nugay, N. Nugay, Polym. Int., 57, 1395 (2008).

9. S. Nekhlaoui, H. Essabir, D. Kunal, M. Sonakshi, M. Bensalah, R. Bouhfid, A. Qaiss, Polym. Compos., 36, 675 (2015).

10. S. Bao, S. Tjong, Compos. A, 38, 378 (2007).

11. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, Macromolecules, 30, 6333 (1997).

TİYOL VE VİNİL GRUPLARIYLA FONKSİYONLANDIRILMIŞ HNT NANODOLGUSU İÇEREN SBR NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Seda Bekin Açar [1,*], Mehmet Atilla Taşdelen [1] & Bağdagül Karaağaç [2]

[1] Polimer Malzeme Mühendisliği Yalova Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi
seda.acar@yalova.edu.tr

Özet

SBR, stiren ve bütadien monomerlerinin emülsiyon ya da süspansiyon polimerizasyonuyla elde edilen sentetik bir kauçuk türüdür. Birçok uygulamada doğal kauçuk (NR) yerine veya NR ile birlikte kullanılır. Özellikle lastik endüstrisi, aşınma ve hava koşullarına karşı direnç ve yüksek dolgu yükleme kapasitesi gibi özellikleri nedeniyle SBR'ye bağlıdır.

Kauçuk matrislere dolguların birleştirilmesi kauçuk kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde önemli gelişme sağlar. Karbon siyahı ve silika kauçuk endüstrisi tarafından kullanılan temel dolgulardır. Ancak bu dolguların olumlu etkileri topaklanmaları nedeniyle azalmaktadır. Nanodolgular, yüksek uzunluk/çap oranı ve düşük yoğunlukları nedeniyle polimer matrislerinde geleneksel dolguların yerine kullanılabilmektedirler. İyileştirilmiş mekanik ve fiziksel özellikler elde etmek için matris içerisinde nanodolguların homojen dağılımı oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, öncelikle haloysit (HNT) nanodolgusu tiyol ve vinil grupları ile fonksiyonlandırılmış ve sonrasında SBR reçetelerinde kullanılarak kauçuk karışımlarının mekanik özellikleri geliştirilmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalarda, nanodolgular ile kauçuk matrisi arasında genellikle fiziksel bağlar sonucu elde edilen nanokompozitler yer almaktadır. Bu çalışmada ise saf ve fonksiyonlandırılmış HNT nanodolguları SBR reçetelerinde kullanılarak, nanodolgunun kauçuk matris ile hem fiziksel hem de kimyasal etkileşimleri ayrı ayrı incelenmiştir. Elde edilen kauçuk nanokompozitlerin mekanik, termal ve yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. Sonuç olarak, HNT nanodolgusunun SBR matrisine girmesiyle mekanik özelliklerin arttığı belirlenmiştir. En gelişmiş özellikler ise tiyol fonksiyonlu HNT ile sağlanmıştır.

Problem Durumu

SBR'nin özelliklerini geliştirmek için küresel karbon siyahı ve silika, yüksek yükleme oranlarıyla geleneksel takviye dolgu maddeleri olarak uzun süredir kullanılmaktadır. Ancak dolgu maddelerinin aşırı yüklenmesi, kauçuk matrislerde topaklaşmaya neden olur ve bu durum kauçuk kompozitlerin yorulma performansı gibi mekanik özelliklerini olumsuz etkiler. Bu nedenle, son yıllarda nano boyutlu dolgular akademik ve endüstriyel alanlarda daha fazla ilgi görmektedir. Nanodolgular yüksek en-boy

oranı ve gelişmiş arayüz uyumluluğu sayesinde düşük dolgu konsantrasyonlarında bile kauçuk nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde önemli gelişmeler sağlarlar.

Bu çalışmada, saf HNT ve modifiye edilmiş HNT nanodolgularının SBR reçetelerinde takviye edici olarak kullanılmasıyla SBR nanokompozitleri ile nanodolgu içermeyen referans SBR kompoziti hazırlanmıştır. Homojen bir kauçuk/HNT karışımı elde etmek, HNT ile kauçuk makromoleküllerinin düşük karışabilirliği nedeniyle oldukça zordur ve bu durum HNT nanodolgusunun sağladığı pozitif etkiyi azaltır. Dolayısıyla, hidrofobikliğin ve SBR ile arasındaki etkileşimin artması amacıyla, tiyol ve vinil fonksiyonel grupları içeren silan bağlama ajanlarıyla HNT modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonlandırma işleminin gerçekleştiği FTIR analizi ile doğrulanmıştır.

Yöntem

Öncelikle saf HNT, SBR matrisi ile arasındaki etkileşimin artması amacıyla tiyol ve vinil grupları ile modifiye edilmiştir. Bunun için HNT, ultrasonik banyo ile toluende dağıtılmış ve ardından bu çözeltiden azot gazı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. HNT-Tiyol sentezi için 0,021 mol (3-merkaptopropil) trimetoksisilan, HNT-Vinil sentezi için ise 0,021 mol viniltrietoksisilan eklenen çözelti tekrar azot gazından geçirilmiştir. Daha sonra manyetik karıştırıcıda 110 °C'de reflux edilerek 18 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığına soğutma, filtrasyon ve toluenle yıkama işlemleri yapılmış ve alınan katı faz 60 °C'deki vakum etüvünde 2 gün kurutularak fonksiyonlandırılmış HNT nanodolguların elde edilmiştir. Modifikasyonun başarılı olup olmadığı FTIR analizi ile doğrulanmıştır.

Daha sonra saf ve fonksiyonlandırılan HNT nanodolguları SBR karışımlarına dahil edilerek kauçuk nanokompozitler elde edilmiştir. Kauçuk hamurları 50 rpm motor hızına sahip laboratuvar tipi banbury kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozitler ile referans hamurunun vulkanizasyon işlemi, reometre eğrilerinden belirlenen optimum pişme süreleri boyunca 160 °C sıcaklıkta ve 150 bar basınçta çalışan bir hidrolik sıcak pres ile 2 mm ve 6 mm kalınlığındaki levha kalıplarda yapılmıştır. Vulkanize edilen kauçuk karışımlarının termal yaşlanma prosesleri bir hava sirkülasyonlu etüvde 70 °C sıcaklıkta 70 saat boyunca bekletilerek yapılmış ve yaşlanma sonrası numunelerin yapısal ve mekanik özellikleri ile çapraz bağ yoğunlukları incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, SBR matrisi için nano boyutlu bir takviye dolgusu olarak HNT kullanılmıştır. SBR ile nanodolgu etkileşimini arttırmak amacıyla HNT, tiyol ve vinil gruplarıyla modifiye edilmiş ve saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil nanodolgularının SBR karışımlarındaki etkisi incelenmiştir. Nanokompozitlerin kükürt vulkanizasyonu karakteristikleri reometre ve çözücü-şişme ölçümleri ile belirlenmiştir. Reometre ile belirlenen ve çapraz bağlanma derecesini ifade eden pişme genliği değeri, SBR/HNT-Tiyol nanokompozitinde en yüksek iken SBR/HNT-Vinil'de en düşüktür. Bu durum HNT-Tiyol nanodolgusundaki tiyol gruplarında bulunan kükürdün reaksiyon mekanizmasını değiştirerek çapraz bağ oluşumuna katkı sağlaması ve bunun neticesinde çapraz bağ yoğunluğunu arttırması olarak yorumlanmıştır. Mekanik karakterizasyon sonucunda SBR/HNT-Tiyol nanokompozitinin kopma dayanımının SBR/HNT nanokompozitine kıyasla %15, referans örneğine kıyasla ise %86 daha yüksek

olduğu hesaplanmıştır. Dolayısıyla, HNT-Tiyol nanodolgusu ile SBR matrisi arasında iyi bir etkileşim olduğu ve HNT'nin iyi bir takviye etkisi göstererek gelişmiş mekanik özellikler sağladığı belirlenmiştir. Benzer şekilde SBR reçetesine HNT-Tiyol eklenmesiyle kopmadaki uzama değeri SBR/HNT'ye kıyasla %48,7, referans numunesine kıyasla ise %81,3 oranında artmıştır. Reolojik ve mekanik karakterizasyon sonuçlarından öngörüldüğü üzere Flory-Rehner yaklaşımı ile hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu değerleri SBR/HNT-Tiyol için en yüksek SBR/HNT-Vinil için ise en düşüktür. Ayrıca, termal yaşlandırma prosesinden sonra SBR/HNT ve SBR/HNT-Tiyol nanokompozitlerinin kopma dayanımları ve çapraz bağ yoğunluğu değerleri artmıştır. Bu durum, bu nanokompozitlerdeki post-cure etkisini doğrulamıştır. SBR/HNT nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonu, örneklerin çekme testinden sonraki kopma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri ile yapılmıştır. SEM analizi sonucunda nanodolgu dağılımı net şekilde gözlenemese de HNT nanotüplerinin SBR matrisindeki varlığı kanıtlanmıştır. Ancak daha önceki karakterizasyon yöntemleri ile birlikte analiz edildiğinde, saf ve tiyol ile fonksiyonlandırılmış HNT nanodolgularının vinil fonksiyonlu HNT'ye göre nispeten daha homojen dağıldığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Haloyist, kauçuk, kauçuk nanokompozitler, nanodolgu, stiren-bütadien kauçuk

Kaynakça

[1] C. F. de Matos, A. J. Zarbin, and F. Galembeck, "Nanostructures and compatibility in rubber nanocomposites containing carbon nanofillers," in *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*: Elsevier, 2019, pp. 1-26.

[2] S. B. Açar, M. A. Taşdelen, and B. Karaağaç, "The effect of POSS nanoparticles on crosslinking of styrene-butadiene rubber nanocomposites," *Turkish Journal of Chemistry,* vol. 47, no. 2, pp. 417-425, 2023.

[3] Z. Murphy, M. Kent, C. Freeman, S. Landge, and E. Koricho, "Halloysite nanotubes functionalized with epoxy and thiol organosilane groups to improve fracture toughness in nanocomposites," *SN Applied Sciences,* vol. 2, no. 12, p. 2130, 2020.

[4] S. B. Acar, M. Ciftci, F. E. Bouharras, M. Raihane, and M. A. Tasdelen, "In-situ preparation of halloysite nanotube-epoxy thermoset nanocomposites via light-induced cationic polymerization," *European Polymer Journal,* vol. 158, p. 110682, 2021.

[5] S. B. Acar, M. A. Tasdelen, and B. Karaagac, "Methacrylate-functionalized POSS influence on cross-linking and mechanical properties of styrene-butadiene rubber," *Iranian Polymer Journal,* vol. 30, no. 7, pp. 697-705, 2021.

[6] A. F. Peixoto, A. C. Fernandes, C. Pereira, J. Pires, and C. Freire, "Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes," *Microporous and Mesoporous Materials,* vol. 219, pp. 145-154, 2016.

[7] M. Barghamadi, M. Karrabi, M. H. R. Ghoreishy, and S. Mohammadian-Gezaz, "Effects of two types of nanoparticles on the cure, rheological, and mechanical properties of rubber nanocomposites based on the NBR/PVC blends," vol. 136, no. 25, p. 47550, 2019.

BORULU ISI DEĞİŞTİRİCİSİNDE SOĞUTUCU OLARAK KULLANILACAK CUO NANOAKIŞKANIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Gürkan Akarken[1,*], Uğur Cengiz [2] & Tijen Ennil Bektaş [2]

[1] Enerji Teknolojileri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
gurkanakarken@gmail.com

Özet

Artan enerji ihtiyacı ve CO_2 salınımı ile küresel ısınmaya yol açan gaz emisyonlarının sebep olduğu çevre sorunları, bilim insanlarını yeşil kimya çalışmalarına ve enerji verimliliğini arttırmaya yöneltmiştir. Isı aktarımında en önemli konu, en az güç ve en yüksek verimde gerçekleşmesidir. Bu çalışma da ısı değiştiricilerde kullanılan saf su yerine nano parçacık-su ve nanoparçacık-antifiriz karışımı kullanılarak yüksek oranda ısı depolama ve taşıyabilme özelliğinin kazandırılması için yapılmaktadır. Bu çalışmada CuO nanopartiküller farklı çaplarda literatüre uygun bir şekilde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Hem sistemin hem de üretimin kalibrasyonu için ticari olarak satılan CuO nano partikülü (50 nm altı) satın alınıp kalibrasyonlar yapılmıştır. Bu denemelerde hem sistem hem de kullanılacak nanopartikül miktarı ile Reynold sayısı belirlenmiştir. Projede hem laminer hem de türbülans akış kontrol edilebilecek böylece nano parçacık-su karışımının ısı transfer özelliklerine Reynolds katsayısı ile taşınım katsayısı değişimi incelenmiştir. Nanopartikül dispersiyonunu sağlamak için stabilizör kullanılmıştır. Sentezlenen nanoakışkan sistemlerinin tümünde, satın alınan ticari CuO ile oluşturulan nanoakışkan deneme sonuçlarına göre kalibre edilen Reynold sayısı ve nanopartikül miktarı değerleri kullanılmıştır. Bu sayede sadece değişen nanopartikül çapı ve yüzey alanı etkisi ölçülecek ve ANN (Artificial Neural Network) ile modellenecektir. Bu modelleme bu projeyi literatürden farklı kılmaktadır. Projede deneme sonuçları ile model sonuçları karşılaştırmalı olarak verilip tartışılacaktır.

Problem Durumu

Isı transferinin kullanıldığı sistemlerde ısı geçişinin artırılması için uygulanan birçok yöntem vardır. Bunlardan en yaygın olanı, ısı transfer alanının artırılması ve ısı transfer akışkanının termo-fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi çalışmalarıdır. Isı değiştiricilerinin yüzey alanının artırılmasıyla ısı transferinde belirgin artışlar görülmektedir. Ancak ısı değiştiricisinin geometrik yapısının ve boyutunun artmasından dolayı uygulanabilirliği sınırlı kalmaktadır. Bu yüzden ısı transfer akışkanının termo-fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi seçeneği daha uygun görülmektedir. Bunu sağlayabilmek için ise nano boyutlarda partiküller akışkan içerisine eklenmektedir (Şahin ve Namlı, 2018) Bu çalışma ısı değiştirici borularında çalışma sıvısı olarak kullanılan soğutma suyu yerine nanoparçacık-su ve nanoparçacık-antifiriz sistemleri kullanarak yüksek oranda ısı depolayabilme ve taşıyabilme özelliklerine sahip sistemlerin geliştirilmesi ve bu sistemlerin modellenmesi üzerine kurgulanmıştır.

Çalışmanın amacı hali hazırda kullanılan sistemlere göre daha az ısı kaybı ile yüksek verimde ısı transferi sağlayan sistemlerin hazırlanması ve modellenmesidir. Çalışma sonucunda erişilmek istenen hedefler sırasıyla belirtilmiştir. İlk olarak, bir adet belli konsantrasyonda nano parçacık içeren, "nano parçacık-su" ve "nano parçacık antifiriz" sistemlerinin mevcut akışkanlara göre en az %10 daha verimli ısı transferi sağlanması hedeflenmiştir. Daha sonra, üretilen nanoparçacık-su/antifiriz sisteminin ANN ile modellenmesinin yapılması ve üretilen modelin deneysel sonuçlar ile uyum içinde olması planlanmaktadır. Çalışmada yukarıda belirtilen hedeflere ulaşmanın yanında ortaya çıkan araştırma sorusuna da cevap aranacaktır. Bu çalışmanın araştırma sorusu "Su-Nanoparçacık sisteminde ısıl iletime etki eden temel faktör nanopartikül çapı mı yoksa nanopartikül yüzey alanı mıdır?" dır. Sentezlenen nanopartiküllerin çap azalması ile yüzey alanı artışı bazen doğrusal olmayabilir. Burada akışkan sistemine etkisi olan yüzey alanı mı yoksa nanopartikül çapı mıdır? Sorusunun cevabı aranacaktır.

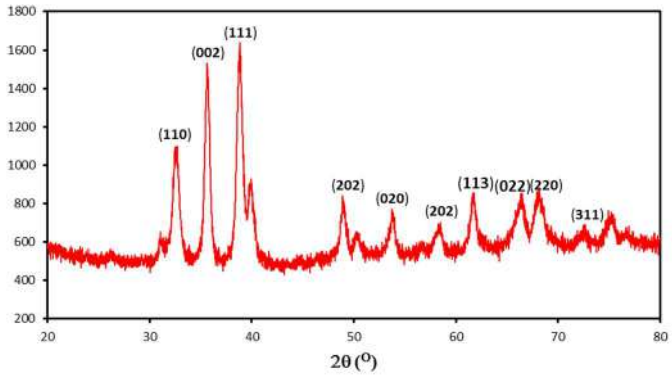
Yöntem

1- Nanopartikül üretimi ve karakterizasyonu: CuO nanopartikül sentezinde Bakırkloriddihidrat ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$), NaOH, su ve etil alkol kullanılmıştır. Başlangıç reçetesine göre 0,02 mol Bakırkloriddihidrat, yuvarlak bir balon içerisindeki 50 ml saf suda çözülür. Geri soğutucu altında 1 M'lık NaOH çözeltisinden 40 ml karışmakta olan çözeltiye yavaş yavaş eklenir. Çözelti teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava alınır ve etüvde 110^oC'de 2 saat hidrotermal reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonunda siyah nanopartiküller elde edilmiş olur. Reaksyion sonrası partiküller deiyonize suda ve saf etil alkolde defalarca yıkandıktan sonra vakumlu etüvde 65^oC'de 24 saat kurutulur. Siyah renkli CuO nanopartikülleri elde edilmiş olur (Wang et al., 2016) Bu reçete optimize edilip farklı tane boyutlarında nanopartiküller elde edilecektir.

2- Nano akışkan sistemi ısı transfer katsayısı ölçümü ve modellenmesi: Farklı çaplardaki nanopartiküllerden oluşan nanoakışkan çözeltileri ısı borusunda ısıl transfer katsayıları hesaplanacaktır. Akışkanların fiziksel özellikleri belirlenecektir. Akışkanların giriş ve çıkış sıcaklıkları farklı değerlere ayarlanacaktır. Isı değiştiricisinde akışkanların hızları önemlidir. Çünkü yüksek hızlar yalnız yüksek ısı aktarım katsayısı değil aynı zamanda yüksek basınç düşüşünü verecektir. Hız, herhangi bir askıdaki katı parçacığın çökmesini önleyecek kadar yüksek fakat aşınmaya neden olmayacak kadar düşük olmalıdır (Hojjat 2020). Bu amaçla akışkanların hacimsel debileri farklı değerlere ayarlanarak Reynold sayıları hesaplanacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

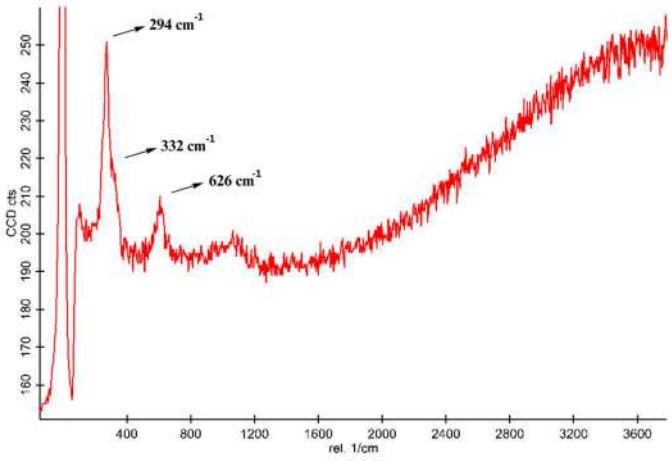
1. XRD Karakterizasyonu: Sentezlenen CuO nano partiküller tarama açısı 2Q=5-80 arası değişen, tarama hızı dakikada 0,02º olan Cu-Ka ışıması kullanılan Malvern Panalytical model XRD ile karakterize edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. CuO nanopartiküllerinin XRD grafiği

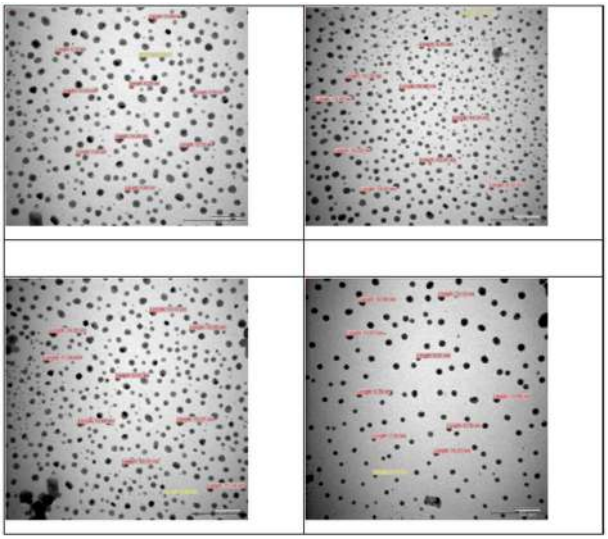
Şekil 1' deki kristalin CuO'nun XRD pikleri incelendiğinde (002) ve (111) düzlemlerine karşılık gelen 2 teta değerleri 35.57 ve 38.75'de birincil kırınım tepe noktaları olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca (110), (202), (020), (202), (113), (022), (220) ve (311) gibi diğer kırınım tepe noktaları da görülmektedir. (002) ve (111) zirveleri en yoğun olanlardır ve bunlar açıkça CuO kristallerinin büyüme modelinin (002) düzlemi ve (111) düzlemi boyunca olduğunu gösterir. Bu pikler literatürle uyumludur (Wang, vd. 2016; Feng vd. 2019).

2. Raman Karakterizasyonu: CuO nano paritkülleri Witec, Alpha marka 300RA model Raman cihazı ile karakterize edilmiştir (Şekil 2). CuO, C62h (c2/c) uzay grubuna ait monoklinik yapıya sahip bir p-tipi yarı iletkendir (Rahimuddin, vd., 2014). Bu uzay grubu üç normal akustik mod (Au + 2Bu), altı kızılötesi aktif mod (3Au + 3Bu) ve 294, 332, 626 cm-1 piklerinde üç Raman aktif mod (Ag + 2Bg) dahil olmak üzere merkezde on iki titreşim moduna sahiptir (Gupta, vd. 2016). CuO'nun monoklinik fazına karşılık gelen 294 cm-1'de bulunan pik Ag moduna, 332 ve 626 cm-1'de bulunan pikler Bg modlarına aittir ve daha önce bildirilen verilerle eşleşmektedir (Yu, vd. 2019).



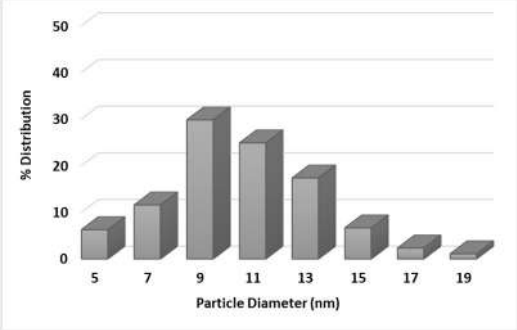
Şekil 2. CuO nanopartiküllerinin RAMAN spektrumu

3. Tanecik boyutu analizi: Nano partiküllerin TEM analizleri JEOL marka JEM-1400 elektron mikrokobu ile bakılmıştır (Şekil 3). TEM görüntüleri incelendiği zaman CuO nano partiküllerin başarı ile sentezlendiği görülmektedir.



Şekil 3: Farklı bölgelerden çekilmiş CuO nanoparitkülleri TEM görüntüleri

Nano boyuttaki partiküllerin % dağılımları TEM fotoğraflarından analiz edilmiştir. Şekil 4' te TEM analizi sonrasında üretilen CuO nano partiküllerin % dağılım grafiği görülmemektedir.



Şekil 4. CuO partikül çapı dağılımı

Yapılan analiz sonrasında, TEM görüntülerinden elde edilen parçacık boyutu verilerine göre 9-11 nm arasında büyüklüğe sahip olan parçacıklar sayı olarak % 50'nin üzerindedir. Tüm parçacık boyutlarının ortalaması alındığında da sentezlenen CuO nanopartiküllerinin ortalama tane boyutunun 10 nm olduğu saptanmıştır. Çalışmalar farklı çaplarda CuO nano partikül üretimi üzerine devam etmektedir. Çalışmanın devamında ilave 2 farklı çap dağılımındaki nano partikül üretimi yapılıp karakterize edilecektir. Üretilen farklı çap ve dolayısıyla yüzey alanına sahip nano partiküller ısı değiştiricide hem laminer hem de türbülans akış kontrol edilebilecek böylece nano parçacık-su karışımının ısı transfer özelliklerine Reynolds katsayısı ile taşınım katsayısı değişimi incelenecektir. Son olarak, değişen nanopartikül çapı ve yüzey alanı etkisi ölçülecek ve ANN (Artificial neural network) ile modellenecektir.

Anahtar Kelimeler: Nanoakışkan, nanopartikül

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: **FBA-2022-4212**

Kaynakça

Feng, L., Wang, R., Zhang, Y., Ji, S., Chuan, Y., Zhang, W., Liu, B., Yuan, C., Du, C., 2019. In situ XRD observation of CuO anode phase conversion in lithium-ion batteries. J. Mater. Sci. 54, 1520-1528.

Gupta V.K., Chandra R., Tyagi I., Verma M., 2016. Removal of hexavalent chromium ions using CuO nanoparticles for water purification applications. J Colloid Interface Sci. Sep

Hojjat M. 2020. "Nanofluids as coolant in a shell and tube heat exchanger: ANN modeling and multi-objective optimization", Applied Mathematics and Computation, 365, 124710.

Rahimuddin, S., Rafique, S., Memic, A., Aldhahri, M., Ansari, M. Azam, A. AlAmri, S., 2014. Ni doped CuO nanoparticles: structural and optical characterizations, Curr. Nanosci.

Şahin F., Namlı L., 2018. "Nanoakışkanlarda kararlılığın ısı transferiniiyileştirme açısından önemi", Yazım alanları gerektiği kadar uzatılabilir Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt 7, Sayı 2

Wang, Y., Wang, D., Yan, B., Chen, Y., Song, C., 2016. Fabrication of diverse CuO nanostructures via hydrothermal method and their photocatalytic properties. Journal of Materials Science: Materials in Electronics

Yu, Q., Huang, H., Chen, R., Wang, P., Yang, H., Gao, M. et al., 2012 Synthesis of CuO nanowalnuts and nanoribbons from aqueous solution and their catalytic and electrochemical properties, Nanoscale 4 2613

OPTOELEKTRONİK UYGULAMALAR İÇİN KARBAZOL-BİSMALEİMİD BAZLI ÜRÜNLER BERABERİNDE YENİ POLİMER MALZEMELERİN HAZIRLANMASI

Nurcan Karaca

Merkez Araştırma Laboratuvarı Yalova Üniversitesi
nurcankaraca83@gmail.com

Özet

Günümüzde, fotonik entegre elektronik devreler, veri aktarımı için oldukça önemli olup, bu sistemlerin malzeme teknolojisi ile ilgili gelişmeler oldukça sınırlıdır. Bu alanda, ısıl kararlılık, dayanıklılık, gelişmiş optik özellikler (kırılma indisi, optik geçirgenlik vb.) ve yüzeyler ile iyi uyumluluk gibi kaabiliyetlere sahip yani malzemelerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Polimer malzeme bilimi, belirli fonksiyonalitere sahip yeni özel yapıların tasarlanmasına ve üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu konuda, bilim çevrelerince gerçekleştirilen ilk girişimler, polistiren, polimetil metakrilat ve poliüretan gibi geleneksel polimerlerin optik özelliklerini incelemek olsa da ilerleyen yıllarda, yüksek kırılma indisli, minimum optik kayıp sergileyen ve iyi termal kararlılık gösteren özgün kimyasal yapılı yeni polimer malzemeler hazırlanmıştır [1,2].

Eşsiz fotofiziksel ve elektronik özelliklere sahip olduğu bilinen karbazol molekülü ve türevleri, geniş bir atomik alan üzerinde yüksek polarizasyon sergileyerek yüksek refraktif indis özelliği göstermektedir. Bu kabiliyetleri, onları polimer malzeme bilim çevreleri için önemli kılmıştır [3-5]. Bu doğrultuda, yazarın ilgisinin önemli bir parçası olarak, karbazol ana yapılı yeni bir bismaleimid monomeri: 3,6-dimaleimido karbazol literature kazandırılmıştır [6]. Bu çalışmada, fotonik entegre elektronik devre uygulamaları için, malzeme teknolojisinin gelişimine katkı sağlamayı hedefleyerek, üstün optik özellikler sergilemesi planlanan yeni polimer malzemeler, çeşitli karbazol bazlı bismaleimid ürünlerin geliştirilmesi ile hazırlandı. Devamında, bu polimer malzemelerin optik, fotofiziksel ve termal özellikleri ayrıntılı olarak incelendi.

Problem Durumu

Son yıllarda, elektronik teknolojisinde meydana gelen gelişmeler devrim niteliğinde olup, elektronik devreler, fotonik entegrasyona ve minyatürleşmeye doğru evrilmektedir. Veri aktarımı için oldukça önemli olan bu gelişmelerde, fotonik entegre elektronik devrelerin malzeme teknolojileri ile ilgili kazanımlar oldukça sınırlıdır. Cam ve silika gibi geleneksel malzemeler, sektörün kolay işlenebilirlik ve ayarlanabilir optik özellikler gibi çeşitli ve değişken taleplerine yanıt verememektedir. Diğer yandan, bu alanda, polimer malzeme bilimi, kolay işlenebilirlik, optimum optik özellikler, iyi termal dayanıklılık gibi avantajlar sunmaktadır. Bu doğrultuda, yeni 'optik polimer malzemeler' tasarlanmakta ve geliştirilmektedir. Dötaryumlanmış ve halojenlenmiş poliakrilatlar, florlanmış poliimidler ve hibrit polisiloksanlar dikkat çekici yapılardır. Fakat, yine de, poliimid gibi bazı polimer malzemelerde, kısa

süreli raf ömrü, düşük termal dayanıklılık veya renklenme gibi istenmeyen özellikler ile karşılaşılması mümkündür. Özellikle, kimyasal yapıları ile ilişkili olarak, komşu zincirlerdeki elektron alıcı ve elektron verici aromatik halkalar arasında gerçekleşen yük transfer işlemleri kolarizasyon gibi sorunlara neden olabilmektedir. Bu tür sorunlar, fotonik entegre devreler için yeni malzemelerin geliştirilmesinde, bilim çevrelerini ince hesaplamalar ve hassas tasarımlar ile yeni ürünlerin geliştirilmesine yönlendirmektedir.

Bu polimerler arasında, poliimidler, yakın kızılötesi bölgede düşük optik kayıp, kırılma indisi kontrolü ve mükemmel ısı direnci gibi avantajlar sunmaktadır. Bu özelliklerine rağmen, poliimidlerde, kimyasal yapıları ile ilişkili olarak gerçekleşen, komşu zincirlerdeki elektron alıcı ve elektron verici aromatik halkalar arasındaki yük transfer işlemi, güçlü polarize zincir toplanmalarına neden olur. Bu durum, fotonik entegre elektronik devre malzemelerinde olması istenmeyen, kolarizasyon, kısa süreli termal dayanıklılık ve düşük raf ömrü gibi sorunlara neden olmaktadır. Son yıllarda, yeni poliimid yapıları tasarlanarak, geleneksel poliimidler için söz konusu olan bu problemlerin üstesinden gelinmektedir.

Yöntem

Günümüzün modern ve gelişmiş optik teknolojilerinin, termal olarak kararlı ve kontrollü optik özelliklere sahip yeni polimerik malzemelerin geliştirilmesine yönelik sürekli artan bir talepleri söz konusudur. Bu süreçte, polimer malzeme biliminde yeni ürünlerin geliştirilmesi, bu ürünlerin molekül yapılarının detaylı literatür araştırmaları ile tasarlandığı kimyasal yapı odaklı çalışmalar ile mümkündür.

Karbazol bazlı bismaleimide ürünlerinin kimyasal yapıları spektroskopik yöntemler ile karakterize edilecektir. Bu süreçte, 1H, 13C ve 29Si Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisileri (NMR), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), UV Absorpsiyon Spektroskopisi ve Kütle Spektroskpisi (MS) ile çalışılacaktır. Sonrasında, bu monomerler beraberinde, modern polimerizasyon yöntemleri ile yeni polimer malzemeler hazırlanacaktır. Sonuç ürün polimerin optik özellikleri UV-Vis Absorpsiyon ve Floresans Spektroskopileri, Spektroskopik Elipsometre ve Transmitans Spektroskopisi ile ortaya koyulacaktır. Devamında, polimerimizin dielektirik özellikleri incelenecektir. Son olarak, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termal Gravimetrik analizör (TGA) ile polimerimizin termal özellikleri araştırılacaktır.

İlaveten, çalışma sürecinde, hazırlanan polimer malzemeler döndürerek kaplama ‘spin coater’ tekniği ile cam yüzeylere kaplanarak, belli kalınlıklarda filmler hazırlanacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Son on yıldır, fotonik cihazlarda devam eden gelişmeler, optik polimerlerin gelişimi ile ilgilidir. Entegre fotonik devrelerde, ışığın optik polimer ortamında ilerlemesi ile veri aktarımı gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle, söz konusu polimerik malzemelerin optik özellikleri, fotonik devrelerin uygulanabilirlikleri için oldukça önemlidir. Bu optik özellikler, ışığın absorpsiyonu ve yayılımı, geçirilimi (transmitans), saçılımı (refraktif indis) ile ilgilidir. Son yıllarda, polimer biliminde, yeni poliheteroaromatik yapıların tasarımı ve üretimi oldukça dikkat çekici bir konudur. Bu polimerler arasında, polianilin (PAn), polipirol

(PPy), politiyofen (PT), polifuran (PFu), polikarbazol (PCz) gibi heterohalkalı polimerler birçok araştırmada incelenen önemli yapılardır. İletken yapılı bu polimerler; şarj edilebilir pil, sensör, korozyon inhibitörü ve elektronik cihazlar gibi birçok alanda uygulanmaktadır. Buna rağmen, bu iletken polimerlerin plastik ve elektrik-elektronik endüstrisindeki kullanımları zayıftır. Bu polimerlerin çözünürlük ve mekaniksel özellikleri, uygulamalarını sınırlamaktadır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için, bilim çevreleri bu yapılara esneklik, çözünürlük ve kolay işlenebilirlik gibi avantajlar sağlayacak grupların eklendiği çalışmalara odaklanmaktadır. Optik ve fotoiletken özellikleri nedeni ile, optoelektronik malzemelerde iyi bilinen bir bileşik olan karbazol, iki benzen halkasına ek olarak bir C-N-C grubu içermektedir. Karbazol esaslı polimerlerin ilk önemli örnekleri poli (karbazol) ve poli (N-vinil karbazol) olsa da son yıllarda, birçok farklı yapıları içeren yeni karbazol bazlı polimerler hazırlanmıştır. Bu süreçte, fotolüminesans ve iletken özellikler gösteren yeni karbazol bazlı molekül yapılarının ortaya koyulduğu çalışmalar ilgi çekmiştir. Diğer yandan, karbazol içeren yeni monomerler ve oligomerler, polimetakrilatlar, polisiloksanlar ve poliüretanlar optik polimerler olarak hazırlanmıştır. Bu örneklere rağmen, karbazol bazlı bir poliimid polimerinin literatüre sunulduğu çalışmaların sayısı oldukça azdır. Literatürde, aromatik poliimid yapılarına karbazol grupları dahil edilerek, bu polimerlere elektronik ve fotofiziksel özellikler kazandırıldığı veya bu özelliklerinin geliştirildiği çalışmalar mevcuttur. Ancak tüm bu çalışmalara rağmen, literatürde, karbazol grubu içeren bismaleimide bazlı bir bir poliimid polimerinin hazırlandığı ve bu polimerin, entegre fotonik cihazlarda uygulanmak üzere optik ve termal özelliklerinin ortaya koyulduğu bir çalışma henüz mevcut değildir. Literatürde mevcut olan bu açıklığın, çalışmamız ile giderilmesi polimer malzeme bilimi için önemli bir sonuç olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Optik polimerler, karbazol, bismaleimid, N-fenil karbazol

Kaynakça

[1] Cianga, L., Olaru, N. 2000 ‘Synthesis and characterization of new optically active monomers based on 4-maleimidobenzoic acid’ Designed Monomers and Polymers, 3, 209–230.

[2] Liu, J.G., Ueda, M. 2009 ‘High refractive index polymers: fundamental research and practical applications’ Journal of Materials Chemistry, 19, 8907–8919.

[3] Karaca, N., Yıldırım, H. 2023 ‘Preparation of the polymerizable novel high refractive index hybrid carbazole-based polysiloxane oligomers by a sol–gel condensation reaction’ Journal of Polymer Research, 30(4), 151.

[4] Karaca, N., Balta, D.K., Öcal, N., Arsu, N. 2014 ‘Mechanistic studies of thioxanthone-carbazole as a one-component type II photoinitiator’ Journal of Luminescence, 146, 424-429.

[5] Karaca, N., Öcal, N., Arsu, N., Jockush, S. 2018 ‘Chapter I: Thioxanthone Photoinitiators with Heterocyclic Extended Chromophores’, Lalevee, J., Fouassier, J.P. (Editors), Photopolymerisation Initiating Systems, London, Royal Society of Chemistry.

[6] Karaca, N. 2023 ‘A novel carbazole based bismaleimide monomer: Synthesis, characterization, thermal and optical properties’ High Performance Polymers 36(6), .

KİMYASAL OLARAK İNDİRGENMİŞ GRAFEN FİLMLERİN ÜRETİMİ VE ÇİNKO İYON HİBRİT SÜPERKAPASİTÖRDE KATOT MALZEMESİ OLARAK TEST EDİLMESİ

Melik Öksüz [1,*], Tuğba Bolat Maden [2], Yıldıray Topcu [2] & Burak Tekin [2]

[1] Kimya ve Kimyasal Işleme Teknolojileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Ondokuz Mayıs Üniversitesi
melik.oksuz@omu.edu.tr

Özet

Grafen, iyi elektriksel iletkenliği, inert oluşu, teorik olarak yüksek yüzey alanı ve elektron mobilitesi gibi sıra dışı özelliklere sahip olup bu nedenle sensörler, bataryalar, süperkapasitörler başta olmak üzere birçok pratik uygulamanın gelişmesi için gelecek vadetmektedir. Bu uygulamalarda kullanılabilmesinin anahtarı ise nanopartikül yapısının yanı sıra film, hidrojel, fiber gibi makroskobik yapılarının basit ve kolay bir şekilde elde edilebilmesinden geçmektedir. Bu yapılardan biri olan grafen filmler, esnek, hafif, iyi elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanıma sahiptir ve bu yönüyle enerji depolama sistemlerinde elektrot malzemesi olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Yapılan bu çalışmada, grafen oksit dispersiyonundan döküm yöntemi ile önce grafen oksit (GO) filmler elde edilmiş ardından bu GO filmler farklı şartlarda hidrazin monohidrat ile indirgenerek gözenekli (poroz) yapıda grafen filmler elde edilmiştir. İndirgenmiş grafen filmlerin yapısal karakterizasyonları, XRD, SEM-EDS, BET analizleriyle gerçekleştirilmiş ve elde edilen indirgenmiş grafen filmler, yeni nesil çinko iyon hibrit süperkapasitörde katot malzemesi olarak test edilmiştir. İlave olarak grafen filmlerin elektrokimyasal kapasiteleri üzerinde indirgeme şartlarının etkisi belirlenmiştir.

Problem Durumu

Grafen filmler, esnek, hafif, iyi elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanım göstermektedir ve bunun yanı sıra basit ve kolay bir şekilde elde edilebilmektedir. Tüm bu yönleri ile yeni teknoloji esnek süperkapasitörler de dahil olmak üzere enerji depolama sistemlerinde elektrot malzemesi olarak önemli bir potansiyele sahiptir [1-2]. Fakat yapılan çalışmalar, grafen filmler içerisindeki grafen tabakalarının sık istiflenmesinden dolayı grafenin yüksek yüzey alanından yapı içerisinde yeterince faydalanılamadığı ve elektrokimyasal olarak düşük kapasite özelliklerine sebep olduğu ortaya konmuştur [2-5]. Özellikle bu bakımından grafen filmlerin elektrokimyasal kapasitesinin artırılması için yüksek yüzey alanına sahip grafen filmlerin elde edilmesi oldukça önemlidir. Bu engeli aşmanın en önemli yolu film yapısındaki tabakalar arasındaki mesafeyi artırarak grafen filmi poroz hale getirmektir. Yapılan çalışmada, bu probleme çözüm olarak kimyasal indirgeme esnasında grafen makroskobik yapılarında poroziteye sebep olan hidrazin monohidrat ile farklı şartlarda indirgeme işlemi yapılmıştır ve elde edilen grafen filmler halen katot malzemesi arayışının devam ettiği yeni-nesil çinko hibrit süperkapasitörlerde test edilmiştir.

Yöntem

Grafen oksit, grafitten *modifiye edilmiş Tour yöntemi* kullanılarak sentezlenmiştir [6]. Elde edilen grafen oksitin yapısal karakterizasyonları XRD, SEM-EDS ve FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiş ve sentez verimi gravimetrik olarak belirlenmiştir. Sentezlenen grafen oksitten hazırlanan 2,5 mg/ml sulu GO dispersiyonundan 10 ml alınarak bir teflon kalıp (en x boy x derinlik: 3,5 cm x 8 cm x 0,75 cm) içerisine dökülerek döküm (casting) yöntemi ile grafen oksit filmler elde edilmiş ardından bu filmler kurutulduktan sonra hidrazin monohidrat (200 mikrolitre) buharı ile farklı şartlarda (40-80 ºC) indirgenmiştir [7, 8]. Kimyasal ajanlar içerisinde hidriyodik asit/asetik asit karışımının diğer ajanlara göre daha yüksek elektriksel iletkenlik ile grafen yapılarının eldesine imkân vermektedir [9, 10]. Bu amaçla, yüksek porozite ile sonuçlanan hidrazin monohidrat indirgeme işlemi öncesi elde edilen GO filmler önce hidroiyodik asit/asetik asit (hacimce 2/5) ile 40 ºC'de indirgenmiş ardından benzer şekilde hidrazin monohidrat indirgemesi uygulanarak iki kademeli indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen indirgenmiş grafen filmlerin yapısal karakterizasyonları (XRD, SEM-EDS, BET) gerçekleştirilerek elektrokimyasal performansları (kapasiteleri) çinko iyon hibrit kapasitörde katot malzemesi olarak test edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan çalışmada, X-ışını kırınımı (XRD) spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve taramalı elektron miksroskobu (SEM) bünyesinde enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) analizleri modifiye grafen oksitin Tour yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. Yapılan sentezde, gravimetrik olarak 1 g grafit başına yaklaşık 1,4 g GO elde edilmiş ve bu değer temel alındığında grafen oksit sentezi modifiye edilmemiş Tour yöntemine göre %78 verimle sonuçlanmıştır. Grafen oksit filmler, 2,5 mg/ml grafen oksit dispersiyonundan döküm yolu ile önce oda sıcaklığında ve ardından 40 C'de uygulanan kurutma işlemi ile homojen bir şekilde elde edilmiştir. Bu filmler hem doğrudan hidrazin monohidrat buharı ile hem de ilk olarak hidriyodik asit ve asetik asit karışımı ile ardından hidrazin monohidrat buharı ile indirgenmiştir. İki kademeli yapılan indirgeme işlemi sırasında ilk basamakta hidriyodik asit ve asetik asit karışımı ile indirgenen filmin yapısal karakterizasyonuna bakıldığında bu filmin porozitesinin doğrudan hidrazin monohidrat kullanılan indirgeme işlemine göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Bu sonuç, hidrazin monohidrat kimyasal ajanının indirgeme işlemi sırasında hızlı bir şekilde açığa çıkan gazların grafen yapılarında poroziteye sebep olduğunu tekrar kanıtlar niteliktedir [10]. Elde edilen bu veri, grafen filmlerin elektrokimyasal kapasitesinin artırılması için yüksek yüzey alanına sahip grafen filmlerin elde edilmesi oldukça önemlidir. İndirgeme işlemi sonrası elde edilen grafen filmler, metalik çinkonun anot olarak sulu çinko tuzunun ise elektrolit olarak yer aldığı çinko iyon hibrit süperkapasitörde katot olarak test edilmiştir. Yapılan testler sonucunda uygulanan indirgeme işlemlerinin grafen filmlerin elektrokimyasal performanslarını etkilediği tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışma ile grafen filmlerin hidrazin monohidrat temelli bir indirgeme işlemi uygulanarak çinko-iyon hibrit süperkapasitörde kullanım potansiyelini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Grafen Oksit, Grafen Film, Çinko İyon Hibrit Süperkapasitör

Kaynakça

1. Akbi, H., Yu L., Wang B., Liu Q., Wang J., Liu J., Song D., Sun Y., Liu L., 2015, Journal of Solid State Chemistry, 221: 338–344

2. Zhu, Y., Xingke Y., Hedong J., Jianxing X., Ziyu Y., Liheng W., Zhongquan W., Chunyang J., Xiaojun Y., 2020, Journal of Power Sources, 453:227851.

3. Xiong, Z., Liao, C., Han, W., Wang, X., 2015, Advanced Materials, 227: 4469–4475.

4. Zhao, S., M. Li, X. Wu, S. H. Yu, W. Zhang, J. Luo, J. Wang, Y. Geng, Q. Gou, and K. Sun. 2020, Materials Todays, 6: 100060.

5. Guo, S., Jin C., Yong Z., Johan L., 2021, Nanomaterials 11(10):1–20.

6. Cruz-Silva, R., Gomez, A.M., Kim, H., Jang, H., Tristan, F., Diaz, S.V., Rajukumar, L.P., Elias, A.L.,Lopez, N.P., Suhr, J.,Endo, M., Terrones, M. 2014, ACS Nano, 8: 5959–5967

7. Gengeç, N.A., 2021, BSEU Journal of Engineering Research and Technology, 8:345–55.

8. Su C. Y., Xu Y., Zhang W., Zhao J., Tang X., Tsai C. H., Li L. J., 2009, Chemistry of Materials, 21 (23): 5674–5680.

9. Moon I. K., Lee J., Ruoff R. S., Lee H., 2010, Nature Communications, 1: 73.

10. Oksuz, M, Erbil H. Y., 2018, RSC Advances 8(31):17443–52.

KARBON NOKTALAR İLE MODİFİYE EDİLMİŞ UPCONVERTİNG NANOPARÇACIKLARIN (UCNP@CD) SOLVOTERMAL YÖNTEM İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Rüveyda Küçük [1,*], Melis Özge Alaş Çolak [2] & Rükan Genç Altürk [1]

[1] Kimya Mühendisliği Mersin Üniversitesi
[2] Nanobilim ve Nanoteknoloji Sabancı Üniversitesi
ruveydakucuk1530@gmail.com

Özet

Aşağı dönüşüm (downconverting, DC) malzemelerden farklı olarak, lantanit-iyon katkılı üst dönüşüm (upconverting, UC) ışıldayan malzemeler, keskin emisyon tepe noktaları, uzun floresans ömrü, düşük toksisite ve üstün fotostabilite gibi birçok avantaja sahiptir, bu da onları farklı optik/görüntüleme uygulamaları için ideal adaylar yapmaktadır. Son zamanlarda, DC ve UC ışıldayan malzemelerin birlikte sentezi veya kombinasyonu ile oluşturulan çift modlu ışıldayan malzemelere olan ilgi artmaktadır. Nadir toprak iyonları katkılı yukarı dönüşüm (UC) floresans malzemeleri ve yeni floresans karbon noktaları (CD)'ın mükemmel optik özellikleri sayesinde çift modlu ışıldayan malzemelerin sentezi ve optik, sensör ve biyogörüntüleme gibi uygulama alanlarında kullanımı yaygın şekilde araştırılmaktadır [1,2]. Bu çalışmada, CD'lerin UC floresans özelliğini geliştirmek için ilk olarak üst dönüşüm nanoparçacıklar (UCNP) sentezlenmiş ve *ex-situ* olarak solvotermal sentez yöntemi ile CD'lerin UCNP'lere entegrasyonu sağlanarak DC ve UC olarak çift modlu ışıldayan malzemelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Çift modlu ışıldayan kompozit malzemeler oluşturmak için CD'ler UCNP'lere entegre edilerek, bileşik UCNPs@CD'lerin hem UCNP'lerin hem de CD'lerin optik özelliklerine sahip olması beklenmiştir. Sentezlenen aşağı ve yukarı dönüşüm özellikli floresans malzemenin, taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu (SEM, HR-TEM), UV/Vis spektrofotometre, floresans spektrofotometre ve dinamik ışık saçılımı yöntemi, FT-IR ve XRD cihazları ile fiziksel ve kimyasal karakterizasyon analizleri yapılmıştır.

Problem Durumu

DC ışıldayan malzemeler (örn. organik floresans, quantum dot, MOF ve karbon nokta) optik, enerji, biyogörüntüleme gibi uygulamalarda aktif olarak kullanılmıştır. DC malzemelerden farklı olarak, lantanit-iyon katkılı UC ışıldayan malzemeler, keskin emisyon tepe noktaları, uzun floresans ömrü, düşük toksisite ve üstün fotostabilite gibi birçok avantaja sahiptir, bu da onları farklı optik/görüntüleme uygulamaları için ideal adaylar yapmaktadır [2]. Literatürde yakın kızılötesi ışık absorpsiyonunu görünür ışık emisyonuna dönüştürebilen UCNP'ler ilgi odağı halindedir. UCNP'ler, düşük enerjili yakın kızılötesi (NIR) fotonları emebilir ve daha yüksek enerjili UV/görünür/NIR fotonları yayabilir. Bu nedenle, UCNP'ler, büyük anti-Stokes kaymaları, mükemmel fotostabilite, en aza indirilmiş otofloresans ve biyolojik numunelerde derin doku penetrasyonu dahil olmak üzere ilişkili mükemmel özelliklerinden dolayı biyolojik tespitte yaygın olarak kullanılmaktadır [1–4]. Son zamanlarda, DC ve

UC ışıldayan malzemelerin birlikte sentezi veya kombinasyonu ile oluşturulan çift modlu ışıldayan malzemelere ilgi artmaktadır. Eşsiz optik özellikleri sayesinde nadir toprak elementleri katkılı UC malzemeleri ve floresans CD ile çift modlu ışıldayan malzemelerin sentezi ve uygulama alanlarında kullanılması açık araştırma konusu haline gelmiştir. Wu ve arkadaşları, sahteciliğe karşı barkodlar için çift modlu lüminesan NaYF4:Yb, Er(Tm)/CD kompozitlerini sentezlemek için basit bir solvotermal yöntem sunmuştur. Bu çalışmadaki CD'ler, UC malzemelerinin yüzeyinde nispeten zayıf bir adsorpsiyon sergilemiştir [5]. Sun ve arkadaşları, Fe2+ ve Fe3+'ün eş zamanlı tespiti için CD ile modifiye NaYF4:Yb, Er nanoparçacıklarını (UCNPs@CDs) floresans nanoprob olarak kullanmışlardır [1]. Wang ve arkadaşları, hepatotoksisitenin oranmetrik olarak görüntülenmesi için UCNP'lerin yüzeyini ATP'ye duyarlı CD'ler ile modifiye ederek lizozomal ATP ile aktive olan yukarı dönüşüm nanoprobu geliştirmişlerdir [3]. Geliştirilen UCNP@CD'lerin absorbans ve çift modlu floresans özelliklerinin geliştirilmesi konusunda araştırma açıklılığı devam etmektedir. Literatür araştırması neticesinde bu çalışmada, solvotermal sentez kullanılarak *ex-situ* yöntemi ile UCNP ve CD kombinasyonu yoluyla alt ve üst dönüşüm özellikli çift modlu floresans malzemelerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Böylece UCNP'leri CD'lerle entegre ederek, UCNPs@CD'lerin hem UCNP'lerin hem de CD'lerin optik özelliklerine sahip olması beklenmektedir.

Yöntem

Bu çalışmada araştırma yöntemi iki aşamadan oluşmaktadır. Solvotermal sentez yöntemi kulanılarak (1) UCNP sentezi ve (2) alt ve üst dönüşümlü UCNP@CD'lerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

UCNP sentezinde nadir toprak metalleri (RE3+) kullanılmıştır. Belirli miktarlarda iteryum (Y), iterbiyum (Yb) ve erbiyum (Er) su:etanol (1:1 v/v) içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra karışım içerisine oleik asit eklenmiş ve karıştırılmıştır (OA-RE). Ayrı olarak su:etanol (1:1 v/v) içerisinde hazırlanan amonyum florür ile sodyum hidroksit çözeltisi karışım altında OA-RE çözeltisine damla damla eklenmiştir. Hazırlanan nihai çözelti teflon kaba aktarılmış ve 200 ºC'de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrası elde edilen çözelti santrifüj edilmiş ve çöken kısım etanol:su karışımı kullanılarak yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen beyaz renkteki malzeme etüvde kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

CD sentezinde doğal karbon kaynağı ve yüzey işlevselleştirilmesi için pasivasyon ajanı kullanılmıştır. Belirli miktarlarda karbon kaynağı ve üre ihtiva eden pasivasyon ajanının su:etanol (1:1 v/v) içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Hazırlanan nihai çözelti teflon kaba aktarılmış ve 200 ºC'de 7 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Karbonizasyon sonrası elde edilen çözeltiden büyük partiküllerin uzaklaştırılması için santrifüj işlemi gerçekleştirilmiştir. Santrifüj sonrası üst kısım alınmış ve kurutulmuştur.

Alt ve üst dönüşümlü UCNP@CD sentezi için *ex-situ* yöntemi kullanılmıştır. *Ex-situ* yönteminde, ayrı ayrı sentezlenen CD ve UCNP malzemeleri belirli miktarlarda karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Karbon noktaların upconverting nanoparçacıklara entegre edilmesi ile sentezlenen alt ve üst dönüşüm olarak çift modlu ışıldayan kompozit malzemelerin (UCNP@CD) fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu ve geçirimli elektron mikroskobu (SEM ve HR-TEM), UV/Vis spektrofotometre, floresans spektrofotometre ve dinamik ışık saçılımı yöntemi (DLS), FT-IR ve XRD cihazları ile analizleri yapılacaktır. Floresans özelliğin görsel olarak analiz edilmesi için 980 nm lazer altında görüntüleme işlemleri yapılacaktır. 980 nm altında upconverting nanoparçacıkların karbon noktaların yüzeye entegre olduğunda floresans ışımasının devam ettirmesi beklenmektedir. UCNPs@CD'lerin optik özellikleri için alınan absorbans ve floresans spekturumları incelendiğinde hem Upconverting nanoparçacıkların hem de karbon noktaların belirli aralıklarda sergileyeceği karakteristik absorpsiyon ve floresans zirveleri ile karbon noktaların upconverting nanoparçacıkların yüzeyine başarılı bir şekilde modifikasyonunun gerçekleştiği görülecektir. Floresans analizi ile alt ve üst dönüşüm emisyon değerleri için λex / λem Upconverting nanoparçacıkların ve UCNPs@CD'lerin XRD analizinde karbon nokta ile modifikasyon işlemi sırasında Upconverting nanoparçacıkların sahip olduğu altıgen faz kristalografik yapısındaki değişim incelenecektir. Upconverting nanoparçacıkların kristal fazını büyük ölçüde etkilenmemesi beklenmektedir. Upconverting nanoparçacıkların ve UCNP@CD'lerin DLS ile belirlenen zeta potansiyel değerleri ile yüzey yükleri belirlenecektir. Karbon noktaların upconverting nanoparçacıkların yüzeyine entegrasyonu sonrasında karbon noktaların yüzeyinde bulunan amin (-NH2) gruplarından kaynaklı olarak UCNP'lerin zeta potansiyelinde pozitif artış beklenmektedir. Yapılacak olan SEM ve HR-TEM analizi kapsamında karbon noktaların upconverting nanoparçacık yüzeyine entegre olmuş partiküller olarak bulunması beklenmektedir. Alınan görüntülerde bu duruma rastlanırsa modifikasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği anlaşılacaktır. Ayrıca FT-IR analizi ile sentezlenen malzemelerin karakteristik yüzey kimyasal grupları belirlenecek olup, yüzeye entegre olabilecek olası amin, karboksil, hidroksil gibi grupların varlığı ile karbon noktaların yapıya entegre olduğu anlaşılacaktır.

Anahtar Kelimeler: : üst dönüşümlü parçacıklar, alt dönüşümlü parçacıklar, karbon nokta, floresans, lüminesans, solvotermal sentez

Kaynakça

[1] Y.L. Sun, X.P. Zhang, C.X. Zhao, X. Liu, Y. Shu, J.H. Wang, N. Liu, Upconversion nanoparticles/carbon dots (UCNPs@CDs) composite for simultaneous detection and speciation of divalent and trivalent iron ions, Anal. Chim. Acta. 1183 (2021) 338973. https://doi.org/10.1016/J.ACA.2021.338973.

[2] H. Tan, G. Gong, S. Xie, Y. Song, C. Zhang, N. Li, D. Zhang, L. Xu, J. Xu, J. Zheng, Upconversion Nanoparticles@Carbon Dots@Meso-SiO2 Sandwiched Core-Shell Nanohybrids with Tunable Dual-Mode Luminescence for 3D Anti-Counterfeiting Barcodes, Langmuir. 35 (2019) 11503–11511. https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.9B01919/ASSET/IMAGES/LARGE/LA9B01919_0009.JPEG.

[3] N. Wang, Y. Yang, M. Zhang, Q. Zhu, Z. Li, Lysosomal Adenosine Triphosphate-Activated Upconversion Nanoparticle/Carbon Dot Composite for Ratiometric Imaging of Hepatotoxicity, Anal. Chem. 94 (2022) 15738–15745 https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.2C03351/ASSET/IMAGES/LARGE/AC2C03351_0005.JPEG.

[4] L. Ruiyi, L. Zaijun, S. Xiulan, J. Jan, L. Lin, G. Zhiguo, W. Guangli, Graphene quantum dot-rare earth upconversion nanocages with extremely high efficiency of upconversion luminescence, stability and drug loading towards controlled delivery and cancer theranostics, Chem. Eng. J. 382 (2020) 122992. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122992.

[5] M. Li, W. Yao, J. Liu, Q. Tian, L. Liu, J. Ding, Q. Xue, Q. Lu, W. Wu, Facile synthesis and screen printing of dual-mode luminescent NaYF4:Er,Yb (Tm)/carbon dots for anti-counterfeiting applications, J. Mater. Chem. C. 5 (2017) 6512–6520. https://doi.org/10.1039/C7TC01585B.

ANDROİD TABANLI TAŞINABİLİR AKILLI DİYALİZ CİHAZI, ÖDEM GİDERİCİ VE ZARARLI TOKSİNLERİ TUTABİLEN NANOTEKNOLOJİK FİLTRE ÜRETİMİ

Erdi Buluş [1,*], Gülseren Sakarya Buluş [2] & Mehmet Akkaş [3]

[1] Arelpotkam Istanbul Arel Üniversitesi
[2] Arge Projeler Birimi Istanbul Il Sağlık Müdürlüğü
[3] Makine Mühendisliği Kastamonu Üniversitesi
erdibulus@arel.edu.tr

Özet

Böbrek yetmezliği hastalığı vücutta toksinlerin ve aşırı miktarda atıkların birikmesine yol açan ve mortalitesi yüksek bir durumdur. Hastanede veya evde gerçekleştirilen diyaliz uygulaması halen en genel tedavi uygulamasıdır. Bununla birlikte, diyaliz makineleri yüksek maliyetlidir ve dikkatli bakım arz etmektedir. Bu sebeple gelişmiş ülkelerde daha yoksul ülkelere kıyasla daha kolay bulunabilmektedir. Her yıl bir milyon civarında insan, önlenebilir potansiyeldeki son-evre renal hastalıktan ölebilmektedir. Bu sebeple kandaki kreatin ve üre gibi toksinleri ve atıkları uzaklaştırmak amacıyla Salvia Rosmarinus (Biberiye)-Lavandula (Lavanta)-Salvia (Adaçayı)-Doğal Kaynaklı Hidroksiapatit Takviyeli Poliamid Nanoteknolojik Portabl Diyaliz Filtrasyon Membranı YERLİ ve MİLLİ üretilmiştir. Salvia Rosmarinus (Biberiye), Salvia (Adaçayı) ve Lavandula (Lavanta) bitkilerinin kreatin ve ürik asit toksinlerinin kandan uzaklaştırılmasında etkili olduğu bilinmektedir. Ayrıca ticari hidroksiapatit'in yanı sıra karşılaştırma çalışması olması için doğal kaynaklardan bunlar yumurta kabukları veya deniz kabuklarından elde edilen hidroksiapatit (HA) biyoseramiklerde sentezlenecek olup, kandaki tokinleri çekebilen zeolit gibi doğal absorblayıcı özellikler sergilemektedir. Poliamid polimeri ise diyaliz membranı olarak zaten hali hazırda kullanılmaktadır. Çalışmamızda bu bitkiler, doğal kaynaklı biyoseramikler poliamid polimer çözeltisine takviye edilerek biyokompozit membran geliştirilmiştir. Böylelikle geliştirilen malzeme sayesinde böbrek yetmezliği hastaları için dünya genelinde diyalize karşı kompakt ve ucuz bir alternatif olabilecektir. Nanofiber membranımız ucuz ve kolay üretilebilir, kandan toksinleri ve atıkları uzaklaştırabilecektir.

Problem Durumu

Projemize konu sorunlar olarak; • Diyaliz cihazlarının yüksek maliyette olması ve birçok ülkenin temin edememelerinden dolayı milyonlarca kişilerin ölmesi, • Diyaliz cihazlarının ağır olması, altyapısının fazla miktarda yer kaplaması ve rahat bir kullanım imkânı oluşturmaması, • Diyaliz cihazlarına bağlanan kişilerden kaynaklı Hepatit B ve Hepatit C bulaşıcı hastalık kapma durumlarının ortaya çıkması, • Kişiler işlerine gidemedikleri için iş gücü kayıplarına uğrayabilmesi sayılabilmektedir. Mevcutta yer alan problemlere yönelik android tabanlı taşınabilir akıllı diyaliz cihazı üretimimiz ile hem ödem giderici hem de zararlı toksinleri tutabilen kişiye özel nanoteknolojik filtre üretimi çözüm önerileri gerçekleştirilmiştir. Patent başvurularını sağladığımız diyaliz diyaliz cihazı ve nanoteknolojik filtre ve

bu filtrelerin üretiminde kullanılacak cihaza ait avantajlarda nanoteknolojinin vermiş olduğu katkılar sebebi ile nanoteknoloji/biyoteknoloji konularında teorik ve uygulamalı eğitim süreçlerinin gerçekleştirilmesi sağlanarak hem ekonomik hem de sağlık sektörüne önemli katkılara sağlanmasında efektif inovatif ürünlerin ortaya çıkarılmasında ve nanoteknolojik proseslerin YERLİ ve MİLLİ üretim ile üretilmesi kapsamında proje kültürünün artırılması açısından önem arz etmektedir. YERLİ ve MİLLİ üretimlerimiz kapsamında diyaliz cihazı ve kişiye özel nanoteknolojik filtreler ile kişiye özel nanoteknolojik filtrelerin üretim cihazının yerli üreticiler kapsamında ortaya çıkarılması gerçekleştirilmiştir. Tamamen yazılım-makinemalzeme üçlü kombinasyonu YERLİ ve MİLLİ üretilmiştir. Çift nanoteknolojik membranımız sayesinde kandan hem zararlı toksinler hem de kısmi ya da tam ödemin giderilmesi sağlanmaktadır [1-3]. Pazar/rakip analizi kısmında hemodiyaliz ve peritondiyalizin yanı sıra on beş adet mikroçip'in üst üste birleştirilmesi sonucu vücuda nakledilen bir diyaliz sistemi olup, yaklaşık bedeli 1 milyon dolardır. Geleneksel sistemlerde elektrolit tankları, ozmos difüzyon setleri gibi cihazın arkayüzünde bulunan hantal sistemler bulunmaktadır. Ancak projemiz bir kağıtdan daha hafif özelliği ile diyaliz işlemini efektif gerçekleştirmektedir.

Yöntem

Literatür Taraması ve Malzeme Temini Diyaliz, böbrek yetmezliği olan insanlarda, vücutta birikmiş olan fazla sıvı ve üre, kreatin gibi atık maddelerin yarı geçirgen bir membran (zar) aracılığıyla temizlenmesi işlemine denilmektedir. Türkiye'de 15 milyonun üstünde böbrek hastası, 70 bine yakında diyaliz hastası bulunmaktadır. Her yıl 2.5 milyon insan böbrek kaynaklı nedenlerden dolayı ölmektedir. Projemize konu diyaliz hastalağı ile ilgili olarak bir dizi literatür araştırmaları yapılarak projemizin başlatılma gerekçesini ortaya koyduk. Projemizde kullanılacak malzemelere karar verme ve bunların temin edildiği kısım olarak da nitelendirilmektedir. Android diyaliz yazılımının yazımı %100 YERLİ ve MİLLİ olarak android tabanlı yazılımımız gerçekleştirilmiştir. Bu yazılım sayesinde hasta mobil uygulama üzerinden taşınabilir diyaliz cihazımızla entegre çalışarak aldığı veriyi yazılım sayesinde hasta ve hasta yakınlarının yanı sıra hastanedeki doktoruna da raporlama yapabilmektedir. Böylelikle hastalar doktorları ile eşlenik bir çalışma yaratarak konrtrollü bir tedavi süreci yürütecektir. Taşınabilir diyaliz cihazı tasarımı, üretimi ve kontrol mekanizmasını gerçekleştirilmesi Taşınabilir diyaliz cihazımız %100 YERLİ ve MİLLİ olarak projemiz kapsamında üretildi. Cihazımız kanın pıhtılaşmasını engelleyen ve ilaç kullanmaksızın özel tasarım peristaltik pompa içermektedir. Hastanın koluna fikstür açıkarak kirli kan alımında ven ve filtre sistemimizden geçtikten sonra geçen temiz kan girişi olarak da arter damarımıza cihazımızda yer alan iğneler ile giriş sağlanacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

YERLİ ve MİLLİ projemiz ile; *taşınabilir diyaliz makinemiz hafif ve elektriğe ihtiyaç duyulmamaktadır, *hastanın hayati ve biyokimyasal verilerinin uygulama üzerinden takibine olanak vermektedir. *diyalize karşı kompakt ve ucuz bir alternatif tedavi aracı olabilecek vücut dışı yapay böbrek işlevi görmesi, *nanoteknolojik çözümleri bulunan ve geniş ürün gamı içeren fonksiyonel akıllı membran sayesinde efektif diyaliz işlemine olanak vermesi *prototip taşınabilir diyaliz makinesinin yazılım ve Ar-Ge çalışmaları devam etmektedir, biyosensör ve mobil uygulamaları geliştirilmektedir.

Patent başvurularını gerçekleştirdiğimiz YERLİ ve MİLLİ üretimimiz olan "MİKRO VE NANOTEKNOLOJİK LİF ÜRETİM CİHAZI" ile ödem giderici ve zararlı toksinleri tutabilen kişiye özel nanoteknolojik filtreler elde edilecektir. Öncelikle 6 yıllık nanoteknoloji deneyimimiz sonucunda tasarlayıp ürettiğimiz cihazlar ve malzemeler bu projenin gerçekleştirilmesinde etkili olmuştur. Mevcut teknolojilerin hem akademik hem de ticari anlamdaki eksiklikleri projemizin ne kadar gerekli olduğunu ortaya koymuştur. Diyaliz hastalarının çekmiş olduğu sıkıntılar, iş gücü kayıpları, maddi ve manevi kayıplar, ölümler bu projenizin nedenli önem arz ettiğini ve yapılması gerektiğini ortaya koymuştur. Patent başvurusu sağlanan projemiz için öncelikle TÜBİTAK BİGG projesi ile firmalaşmak, projenin klinik çalışmalar kapsamında testlerinin gerçekleştirilmesi ve akredite kuruluşlara başvuru sağlanarak gerekli cihaz ve malzeme kriterleri için onay belgelerinin alınması ve CE belgesi için sürecin başlatılması, CE onayı sonrası yurt içi ve yurtdışı pazara sunabilecek şekilde cihazın nihai bir şekilde ortaya çıkması sağlanacaktır. Ülkemizde diyaliz ve böbrek nakili için harcanan bütçenin de 1.5 milyar doları aştığı tespit edildi. Küresel Diyaliz Pazarı 2019'da 96.25 milyar doları olarak değerlendirildi ve 2030'a kadar 145,85 milyar doları kazanması beklenmektedir. Dünya genelinde diyaliz alanında kayda değer bir Pazar bulunmakta olup, projemizin ticarileşmesi ile pazarda yerini alacaktır. Ürünümüz kısmi ya da tam idrara çıkamayan böbrek yetmezliği hastalarını hedef almaktadır. Ayrıca nanoteknolojik membranımızın üretim teknolojisi kapsamında sağlık, savunma, tekstil, gıda, filtrasyon, tarım gibi sektörlerinde faaliyet gösteren tüm kuruluşlar ve bu kuruluşların yararlanıcıları olarak tüm toplum sayılabilmektedir. Projemiz kapsamındaki cihazımızın fonksiyonel malzeme üretebilme potansiyeli sebebi ile uygulama sahasının genişliği yukarıda söz edilen nihai kullanıcıların belirlenmesinde etkili olmaktadır. Android yazılımımızın yer aldığı taşınabilir diyaliz cihazımız ve nanoteknolojik filtremiz ile kısmı veya tam idrara çıkamayan böbrek yetmezliği hastaları esas alınmıştır. İşte bu sebeple bu hedef kitleler belirlenmiştir. Projemizin bir benzeri ülkemizde bulunmamakta olup, yurtdışında Ar-Ge faaliyetleri farklı polimer ve katkı maddeleri üzerinde çalışılmaktadır. Henüz ticarileşmiş bir nanoteknoloji tabanlı diyaliz cihazı bulunmamaktadır. Cihaz üretilse dahi üç yıl klinik çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Dünya üzerindeki mevcut prosedür bu şekilde işlemektedir.

Anahtar Kelimeler: Taşınabilir, diyaliz, böbrek, toksin, filtre, ödem

Kaynakça

[1] Aynali, F., Balci, H., Doganci, E., & Bulus, E. (2021). Production and characterization of non-leaching antimicrobial and hydrophilic polycaprolactone based nanofiber mats. European Polymer Journal, 110368.

[2] Buluş, E., Buluş, G. S., Akkaş, M., Cetin, T., Yaman, E., & Altındal, T. (2020). Nanotechnological Wound Healing Bandage Production from Polymer Solutions Containing Tea Tree Oil, Echinacea, Spider Web and Aloe Vera. JOURNAL OF MATERIALS AND ELECTRONIC DEVICES, 6(1), 19-23.

[3] Buluş, E., Buluş, G. S., Akkaş, M., Cetin, T., Yaman, E., & Altındal, T. (2020). Production and Characterization of Natural Sourced Hydroxyapatite Added Polystyrene Tissue Scaffolds by Electrospinning. JOURNAL OF MATERIALS AND ELECTRONIC DEVICES, 6(1), 12-18.

[4] Kumar, S. L., Anandhavelu, S., Sivaraman, J., & Swathy, M. (2017). Modified extraction and characterization of keratin from Indian goat hoof: A biocompatible biomaterial for tissue regenerative applications. Integrated Ferroelectrics, 184(1), 41-49.

[5] Lu, L. (2016). New membrane technologies for dialysis.

[6] Li, S., & Yang, X. H. (2014). Fabrication and characterization of electrospun wool keratin/poly (vinyl alcohol) blend nanofibers. *Advances in materials science and engineering*, *2014*.

İLAÇ ADSORBANLARI OLARAK YEŞİL YÖNTEMLER İLE MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFEN OKSİT ESASLI NANOYAPRAKLAR

Kibar Aras [1,*], Elif Çalışkan Salihi [2], Sinem Ortaboy Sezer [3], Aida Talal [4], Rumeysa Tahta [4], Peri Uslu [4] & Yeşim Müge Şahin [5]

[1] Fizikselkimya Istanbul Arel Üniversitesi
[2] Temel Eczacılık Bilimleri Marmara Üniversitesi
[3] Fizikselkimya Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[4] Eczacılık Fakültesi Marmara Üniversitesi
[5] Biyomedikal Mühendisliği Istanbul Arel Üniversitesi
kibararas@arel.edu.tr

Özet

Seçici bir serotonin geri alım inhibitörü olan fluoksetin tedavide en sık kullanılan antidepresan ilaçlardan biridir. Literatürde, fluoksetin tedavisi alan hastalarda kazara aşırı dozlar veya intihar girişimleri nedeniyle çeşitli zehirlenmeler bildirilmiştir. Fluoksetin için spesifik bir antidotun olmaması, aşırı doz alımının toksik etkilerini vücuttan uzaklaştırmak için çeşitli alternatif adsorbanların uygulanmasını önemli kılmaktadır. Ayrıca ilaç etken maddelerinin adsorpsiyon mekanizmalarının açığa çıkarılması, ilaç taşıyıcı sistem uygulamaları için önem taşımaktadır [1, 2]. Bu bilgiler ışığında bu çalışma kapsamında yeni ilaç adsorbanları olarak yüksek potansiyel gösteren grafen oksit esaslı malzemeler [3], nanoyapraklar formunda kullanılmıştır. Bu malzemelerin fluoksetin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla çeşitli amino asitler (glutamik asit, prolin, triptofan, ornitin, lösin) ve B3 vitamini kullanılarak yeşil kimya prensiplerine uygun modifikasyonlar yapılmıştır. Modifikasyon sonucunda grafen oksit nanoyaprakların fluoksetine karşı adsorpsiyon kapasitesi önemli bir artış göstermiştir. Örneğin grafen oksit nanoyapraklar ile 157 mg/g olan fluoksetin adsorpsiyon kapasitesi, B3 vitamini ile modifikasyon sonrası 252 mg/g'a çıkarılmıştır. Elde edilen malzemeler FTIR ve SEM/EDX analizleri ile karakterize edilerek modifiye edilen numunelerdeki aminoasit varlığı gösterilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların akut zehirlenmelerde kullanılmak üzere yeni adsorbanların geliştirilmesinde ve ilaç taşıyıcı sistemlerin üretiminde önemli olacağı düşünülmektedir.

Problem Durumu

Ksenobiyotiklere bilerek veya kazara maruz kalmak ölümcül zehirlenmelere yol açabilen çok tehlikeli bir durumdur. Hastane başvuruları arasında aşırı dozda ilaç alımı önde gelen acil durumlardan biridir. Kullanımda olan birçok ilaç etken maddesinin aşırı doz alımını tedavi etmek üzere özel antidotları bulunmakla birlikte, fluoksetin için bilinen herhangi bir antidot madde bulunmamaktadır. Akut zehirlenmenin akabinde ilacın daha fazla emilerek dolaşıma katılmasını önlemek amacıyla tedaviye yönelik gastrointestinal adsorbanların geliştirilmesi özellikle antidotu bulunmayan ilaçlar için büyük bir önem taşımaktadır. Literatürde bu konuda yapılmış çalışmaların sayısı kısıtlı olduğundan ilaç etken maddelerinin gastrointestinal sistemden uzaklaştırılması amacıyla kullanılabilecek adsorbanların etki

mekanizmasının ortaya çıkarılması da gerekmektedir [4, 5]. Günümüzde yeşil yöntemlerin bilimsel çalışmalara adapte edilmesi büyük bir ilgi görmekte ve yeşil üretim dünyamızdaki yaşamın sürdürülebilirliği açısından kritik bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada adsorbanların modifikasyonu yeşil kimya prensiplerine uygun olarak çeşitli aminoasitler ve B3 vitamini kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fonksiyonelleştirilmiş malzemeler fluoksetin adsorpsiyonu için test edilmiş ve ilaç adsorpsiyon kapasiteleri ortaya konmuştur.

Yöntem

Bu çalışmada grafen oksit nanoyaprakları glutamik asit, prolin, triptofan, ornitin, lösin ve B3 vitamini kullanılarak modifiye edilmiştir. Modifikasyon için aminoasitler veya B3 vitamini önceden belirlenen miktarlarda grafen oksit dispersiyonlarının üzerine eklenmiştir. 25°C ve 85°C sıcaklıklarda modifikasyon işlemleri yürütülmüştür. Elde edilen malzemeler santrifüj ile ayrılmış ve gece boyunca kurutulmuştur. Elde edilen malzemelerin karakterizasyonu FTIR ve SEM/EDX analizleri ile yapılmıştır. Daha sonra fluoksetin hidroklorür stok çözeltisi kullanılarak ve elde edilen grafen esaslı malzemeler ile sulu ortamda fluoksetin adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri farklı fluoksetin hidroklorür derişimi ve deney süreleri kullanılarak kesikli yöntem ile oda sıcaklığında yürütülmüştür. Alınan numuneler santrifüj kullanılarak ayrılmıştır ve absorbansları UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak 226 nm'de ölçülmüştür. Fluoksetin hidroklorür derişimi daha önceden hazırlanan kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanmıştır. Denge deneylerinden elde edilen sonuçlar ile her bir adsorban için adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Yapılan modifikasyonun fluoksetin adsorpsiyonu için adsorbanların kapasiteleri üzerindeki etkileri gösterilmiştir. Adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyonda rol alan kuvvetler açıklanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında aminositler olan glutamik asit, prolin, triptofan, ornitin, lösin ve bunların yanı sıra B3 vitamini ayrı ayrı kullanılarak grafen oksit nanoyapraklar yeşil kimya prensiplerine uygun bir süreçle modifiye edilmiştir ve bu modifikasyonun fluoksetin adsorpsiyonu üzerindeki önemli etkisi ortaya konmuştur. Yapılan modifikasyon sonucunda çalışılan koşullarda kullanılan aminoasitler ve B3 vitamininin grafen oksit yüzeyini fonksiyonelleştirdikleri belirlenmiş ve yapıdaki aminosit veya vitamin varlığı FTIR ve SEM/EDX analizleri ile gösterilmiştir. Elektron mikroskobu görüntülerinde tabakalı yapı açıkça görünmektedir ve modifikasyon sonrası bu yapının korunduğu gözlenmiştir. Aminoasitler ve vitamin ile fonksiyonelleştirme sonucunda elde edilen grafen esaslı yeni malzemelerin adsorpsiyon kapasiteleri farklı başlangıç derişimlerindeki fluoksetin hidroklorür çözeltileri kullanılarak kesikli adsorpsiyon yöntemi ile test edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda, yapılan modifikasyonların malzemelerin fluoksetin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etki oluşturduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bütün malzemelerin fluoksetin adsorpsiyonunda adsorban madde olarak kullanılabileceği görülmüştür. Bununla birlikte, amino asitler ile yapılan modifikasyonlar sonucu elde edilen malzemelerin fluoksetin adsorpsiyon kapasiteleri grafen oksit nanoyapraklara göre daha düşük bulunmuştur. Ancak B3 vitamini kullanılarak yapılan modifikasyon sonucu elde edilen grafen esaslı fonksiyonelleştirilmiş malzemenin adsorpsiyon kapasitesi grafen nanoyapraklara göre önemli ölçüde

artmıştır. Modifikasyon öncesi grafen oksit nanoyaprakların 157 mg/g olan fluoksetin adsorpsiyon kapasitesi, B3 vitamini ile modifikasyon sonrası 252 mg/g'a çıkarılmıştır. Adsorpsiyon deneylernden elde edilen bütün sonuçlar dikkate alındığında, fluoksetinin grafen oksit nanoyapraklar üzerindeki adsorpsiyonunun itici gücünün elektrostatik etkileşim olduğu, ancak modifikasyon öncesi ve sonrası bu süreçte dispersiyon etkileşimlerinin de rol oynadığı görülmüştür. Bu çalışma kapsamında, grafen oksit nanoyaprakların ve onlardan modifikasyon yoluyla elde edilen grafen esaslı yeni malzemelerin ilaç adsorbanı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, amino asit, fluoksetin, adsorpsiyon, gastrointestinal adsorban

Kaynakça

1. Xie, B., Hao, C. and Sun, R., 2020. Effect of fluoxetine at different concentrations on the adsorption behavior of Langmuir monolayers. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes, 1862(11), p.183418.
2. Atta-Politou, J., Skopelitis, I., Apatsidis, I. and Koupparis, M., 2001. In vitro study on fluoxetine adsorption onto charcoal using potentiometry. European journal of pharmaceutical sciences, 12(3), pp.311-319.
3. Çalışkan Salihi, E., Wang, J., Kabacaoğlu, G., Kırkulak, S. and Šiller, L., 2021. Graphene oxide as a new generation adsorbent for the removal of antibiotics from waters. Separation Science and Technology, 56(3), pp.453-461.
4. Çalışkan Salihi, E., Berber, B. and İsanç, K., 2023. Kinetic adsorption of drugs using carbon nanofibers in simulated gastric and intestinal fluids. International Journal of Chemical Kinetics, 55(2), pp.102-110.
5. Nabais, J.V., Mouquinho, A., Galacho, C., Carrott, P. J. M. and Carrott, M.R., 2008. In vitro adsorption study of fluoxetine in activated carbons and activated carbon fibres. Fuel Processing Technology, 89(5), pp.549-555.

HAYVAN BESLENMESİ VE HAYVANLARDAN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN SAĞLIĞI İÇİN PROTEİNCE ZENGİN ALTERNATİF BESLENME VE NANOTEKNOLOJİK KORUYUCU KATKI

Erdi Buluş [1,*], Gülseren Sakarya Buluş [2] & Mehmet Akkaş [3]

[1] Arelpotkam Istanbul Arel Üniversitesi
[2] Arge Projeler Birimi Istanbul Il Sağlık Müdürlüğü
[3] Makine Mühendisliği Kastamonu Üniversitesi
erdibulus@arel.edu.tr

Özet

Protein ihtiyacı hayvanların kullanımı için talep edilen bir durumdur. Ancak hem maliyet hem de kısıtlı ürünlerden kaynaklı hayvanlar protein gereksinimi tam sağlayamamaktadır. Proteinler, hücre büyümesini ve gelişmesini sağlar. Protein hayvan vücudu tarafından üretilmediği için dışarıdan alınması gereklidir. Protein kasları güçlendirir, kansızlığı önler, vücut direncini yüksek tutar. Hayvanlar yaşlandıkça iştahsızlık, koku ve tat değişiklikleri, yalnız yaşamak, yeme zorluğu gibi çeşitli nedenlerden dolayı daha az besin tüketmeye eğilim gösterir. Bu durum yaşı ilerleyen hayvanların yeterli miktarda makro ve mikro besin öğelerini almamasına sebep olur. Protein kaybı oluşursa hayvanların yaraları geç iyileşir, ikincil hastalalıkları tetikler, ürettiği besinlerin etki değeri düşük ve verimsiz olur. Birçok hastalığı barındıracak düzeyde ürünler üretmeye başlar vücut buna örnek et ve süt ürünleridir. Dolayısıyla zincirin halkaları gibi hayvanı etkileyen durum dolayısıyla bebekleri ve yetişkinleride tüketimden kaynaklı etkilemektedir. Ancak yapılan projemizde nanoteknolojik üretimimiz ile atık malzemelerden proteince zengin etken maddeyi doğal polimerler ile nanoparçacık haline getirip hayvanların yem ve gıdasına katarak vücut bağışıklık sistemi kuvvetlenecek, protein eksikliği giderilecek, fabrika atıkları ve çevresel atıklar geri kazandırılacak, üretilecek ürünlerin daha sağlıklı üretimi sağlanırken, vücutta antimikrobiyal etki sağlayacak ve bağışıklık sistemini güçlendirecek hem kas hem de kemiklerin gelişimine katkı sunacaktır.

Problem Durumu

Protein eksiği, Hayvanların sık sık hasta olması, Ürettikleri ürünlerin sağlıksız oluşu ve hastalık barındırması, Vücut bağışıklık sistemlerinin düşük olması, Yaraların geç iyileşmesi, Besin eksiği Maliyetlerin yüksek olması, Hayvan telefi, Hayvanların kas ve kemik gelişimlerinin düşük olması, Hertürlü bakteri ve virüse karşı dirençsiz olmaları telef ve ölümlerdir. Tavuk tüyü ve serisin maddeleri bol miktarda proteince zengindir ayrıca yumurta kabuklarından hidroksiapatit sentezi sonucu kalsiyumca zengin bir madde elde edilmektedir. Maltodekstrin ve sitrik asit ile kapsül edilerek alternatif besin elde edilecektir. Farklı fonksiyonel özellikler olarka mantardan kitosan elde ederek de bakterilere karşı direnç sağlanacaktır. Çünkü Escherichia coli bakterisine karşı yüksek antimikrobiyal etki göstermiştir. Bu da çalışmamızda performansı arttırılmış bir besin katkısı ile bakterilere karşı savaş açarak hayvanların korunmasına ve ürettikleri ürünlerin sağlıklı olmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla

bizleri etkilemektedir. PROTEİN PROBLEMİNE KARŞI ALTERNATİF ÇÖZÜM OLACAĞINDAN POTANSİYEL NİTELİK TAŞIMAKTADIR. %ÇOĞUNLUĞU atık olan bir malzemeden alternatif besin üretimi gerçekleştirilmektedir. Elektrohidrodinamik atomizasyon tekniği EHDA ile %100 performansa dayalı nanopartiküller elde edilecektir. Bu cihaz tasarımı ve üretimi ekibimize ait olup YERLİ ve MİLLİ üretimimizle dışa bağımlılığı azaltıcı proteince zengin koruyucu nanopartikül üretimini sağlayacaktır. Böylelikle protein eksikliği giderilecek, kemik ve kas gelişimi güçlenecek ve vücut bağışıklık sistemi kuvvetlenerek bakterilere savaş açacak ve nitelikli sağlıklı ürünler üretilecektir. Örneğin et ve süt, peynir, yağ vs. gibi ürünler dolayısıyla tüm insanlığı etkilemektedir.

Yöntem

Nanoteknolojik üretimimiz ile atık malzemelerden proteince zengin etken maddeyi doğal polimerler ile nanoparçacık haline getirip hayvanların yem ve gıdasına katarak vücut bağışıklık sistemi kuvvetlenecek, protein eksikliği giderilecek, fabrika atıkları ve çevresel atıklar geri kazandırılacak, üretilecek ürünlerin daha sağlıklı üretimi sağlanırken, vücutta antimikrobiyal etki sağlayacak ve bağışıklık sistemini güçlendirecek hem kas hem de kemiklerin gelişimine katkı sunacaktır. PATENTLİ içeriğimizle "HAYVAN BESLENMESİ VE HAYVANLARDAN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN SAĞLIĞI İÇİN PROTEİNCE ZENGİN ALTERNATİF BESLENME VE NANOTEKNOLOJİK KORUYUCU KATKI" sunulmaktadır. Tavuk tüyü ve serisin maddeleri bol miktarda proteince zengindir ayrıca yumurta kabuklarından hidroksiapatit sentezi sonucu kalsiyumca zengin bir madde elde edilmektedir. Maltodekstrin ve sitrik asit ile kapsül edilerek alternatif besin elde edilecektir. Farklı fonksiyonel özellikler olarka mantardan kitosan elde ederek de bakterilere karşı direnç sağlanacaktır. Çünkü Escherichia coli bakterisine karşı yüksek antimikrobiyal etki göstermiştir. Bu da çalışmamızda performansı arttırılmış bir besin katkısı ile bakterilere karşı savaş açarak hayvanların korunmasına ve ürettikleri ürünlerin sağlıklı olmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla bizleri etkilemektedir. PROTEİN PROBLEMİNE KARŞI ALTERNATİF ÇÖZÜM OLACAĞINDAN POTANSİYEL NİTELİK TAŞIMAKTADIR. %ÇOĞUNLUĞU atık olan bir malzemeden alternatif besin üretimi gerçekleştirilmektedir.PROTEİN PROBLEMİNE KARŞI ALTERNATİF ÇÖZÜM OLACAĞINDAN POTANSİYEL NİTELİK TAŞIMAKTADIR. %ÇOĞUNLUĞU atık olan bir malzemeden alternatif besin üretimi gerçekleştirilmektedir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Gıdanın yanı sıra kullanılan maddeler yara da iyileştirebildiğinden geliştirdiğimiz ürün ve ürün kombinasyonları için belediye, işletmeler vs. anlaşarak atık olan ürünlerinden yenilikçi yara iyileştirici kombinasyonları elde edilebilecektir. Hayvanların yara çeşitlerine göre anlık kanama durdurucu iz giderme ve yara iyileşimleri de kolaylaşacaktır. Proteince zengin beslenme, kas ve kemik gelişimi ile hayvan telefinin sonlanması, mantardan kitosan eldesi bu da bakterilere karşı yüksek performans göstererek hayvan sağlığını koruyacak ve üretilen ürünler daha sağlıklı olacaktır. Bu da ticari getirisi yüksek bir ürüne hizmet edecektir. Projenin gelişimi için farklı hayvan hastalıkları üzerine farklı denek grupları oluşturarak demo day yapmak bu sayede çözüm alanımızı genişletmek ihtiyacı söz konusudur. Projemiz de ürünümüz çalışan bir prototip aşamasındadır. Şirketleşme aşamasına geçiyoruz.

Belediye ve işletmelerle anlaşarak alternatif besin eldesi sağlanacaktır. Böylelikle ticari bir ürün geliştirilmiş olacaktır. Tavuk tüyü ve serisin maddeleri bol miktarda proteince zengindir ayrıca yumurta kabuklarından hidroksiapatit sentezi sonucu kalsiyumca zengin bir madde elde edilmektedir. Maltodekstrin ve sitrik asit ile kapsül edilerek alternatif besin elde edilecektir. Farklı fonksiyonel özellikler olarka mantardan kitosan elde ederek de bakterilere karşı direnç sağlanacaktır. Çünkü Escherichia coli bakterisine karşı yüksek antimikrobiyal etki göstermiştir. Bu da çalışmamızda performansı arttırılmış bir besin katkısı ile bakterilere karşı savaş açarak hayvanların korunmasına ve ürettikleri ürünlerin sağlıklı olmasını sağlamaktadır. Yapılan bir çalışma 1,2,3,4 yaşı ilerleyen kişilerin yarıya yakın kısmının günlük önerilen protein miktarından daha azını tükettiğini göstermiştir. Yetersiz protein alımı kas gücü ve işlevselliğinin kaybına neden olduğu için yaşı ilerleyenler için kritik bir öneme sahiptir. Protein, insanların beslenmesinde önemli bir parçadır. Hayvanlar her amino asiti sentezleyemediklerinden, temel (esansiyel) aminoasitleri gıda yoluyla almak zorundadırlar. Sindirimde hayvanlar yedikleri proteini serbest amino asitlere parçalayıp bunlarla yeni proteinler sentezler. Protein kaybı oluşursa hayvanların yaraları geç iyileşir, ikincil hastalalıkları tetikler, ürettiği besinlerin etki değeri düşük ve verimsiz olur. Birçok hastalığı barındıracak düzeyde ürünler üretmeye başlar vücut buna örnek et ve süt ürünleridir. Dolayısıyla zincirin halkaları gibi hayvanı etkileyen durum dolayısıyla bebekleri ve yetişkinleride tüketimden kaynaklı etkilemektedir. Ancak yapılan projemizde nanoteknolojik üretimimiz ile atık malzemelerden proteince zengin etken maddeyi doğal polimerler ile nanoparçacık haline getirip hayvanların yem ve gıdasına katarak vücut bağışıklık sistemi kuvvetlenecek, protein eksikliği giderilecek, fabrika atıkları ve çevresel atıklar geri kazandırılacak, üretilecek ürünlerin daha sağlıklı üretimi sağlanırken, vücutta antimikrobiyal etki sağlayacak ve bağışıklık sistemini güçlendirecek hem kas hem de kemiklerin gelişimine katkı sunacaktır.

Anahtar Kelimeler: Hayvan, beslenme, protein, nanopartikül, gıda

Kaynakça

Atıcı, D. Ö. (2017). Tavuk Tüyü Protein Hidrolizatı Uygulamasının Buğdayın (Triticum Aestivum L.) Soğuk Stresi Toleransı Üzerine Etkileri (Doctoral Dissertation).

Buluş, E., Bulus, G. S., & Yakuphanoglu, F. (2020). Production And Characterization Of Novel Nature-Friendly Organic Fertilizer Covers Based On Nanotechnology For The Agricultural Sector. Journal Of Materıals And Electronıc Devıces, 5(1), 12-16.

Buluş, E., Buluş, G. S., Yücel, N., Altintas, C. M., Akdeniz, B., & Yakuphanoglu, F. (2020). Production And Characterization Of New Generation Hybrid Food Packaging Material Made Of Polymer Nanofiber Containing Pomegranate Peel Powder. Journal Of Materıals And Electronıc Devıces, 5(1), 29-40.

Buluş, E., Buluş, G. S., Akkaş, M., Cetin, T., Yaman, E., & Altındal, T. (2020). Nanotechnological Wound Healing Bandage Production From Polymer Solutions Containing Tea Tree Oil, Echinacea, Spider Web And Aloe Vera. Journal Of Materıals And Electronıc Devıces, 6(1), 19-23.

Buluş, E., Mansıroğlu, D. S., Ismık, D., Şahin, Y. M., Oktar, F. N., Gündüz, O., & Gökçe, H. (2018, April). Bioceramic Synthesis And Characterization To Be Used İn Major Tissue Engineering Applications. In 2018 Electric Electronics, Computer Science, Biomedical Engineerings' Meeting (Ebbt) (Pp. 1-4). IEEE.

Bulus, E., Ismık, D., Mansuroğlu, D. S., Fındıkoğlu, M. S., Bozkurt, B., Şahin, Y. M., ... & Sakarya, G. (2019, April). Electrohydrodynamic Atomization (Ehda) Technique For The Health Sector Of Polylactic acid (PLA) nanoparticles. In 2019 Scientific Meeting on Electrical-Electronics & Biomedical Engineering and Computer Science (EBBT) (pp. 1-4). IEEE.

YARA İYİLEŞTİRİCİ VE KONTROLLÜ İLAÇ SALIMI YAPABİLEN RESVERATROL VE TİMOKİNON İÇEREN BİYOMALZEMELERİN ELDESİ

Mohammed Qubtan [1,*], Erdi Buluş [2], Yeşim Müge Şahin [1], Salih Asker [2] & Başak Varol [3]

[1] Biyomedikal Mühendisliği İstanbul Arel Üniversitesi
[2] Arelpotkam İstanbul Arel Üniversitesi
[3] İstanbul Tıp Fakültesi Temel Tıp Bilimleri Bölümü Biyofizik Anabilim Dalı İstanbul Üniversitesi
bat.hamod@gmail.com

Özet

Resveratrol ve timokinon birçok bitkinin yapısında bulunan çok güçlü bir antioksidandır. Son yıllardaki araştırmalarda resveratrol ve timokinon içeren etken maddelerin insan sağlığına yararlı birçok etkisi olduğu görülmüştür. Bu etken maddeleri; hücre yenileyici, yara ve yanık iyileştirici, antiseptik, kanser önleyici, kalp krizini engelleyici, kalp hastalıklarına karşı koruyucu, ülsere karşı iyileştirici ve yaşlanmayı geciktirici etkileri olarak öne çıkmıştır. Bu projede çörek otu, kuru üzüm çekirdeği ve sarı kantaron yağı gibi farklı etken madde yüklü biyomalzemelerin nano boyutlardaki üretimi sağlanacaktır. Projede iki farklı yöntem kullanılacaktır. Bu yöntemlerden birincisi yara iyileştirici bantların üretilmesinde kullanılacak nanoteknolojik bir üretim yöntemi olan elektroeğirme yöntemidir. Diğer bir yöntem ise, kontrollü ilaç salımı yapabilen nanopartiküllerin üretilmesinde kullanılacak olan elektrodinamik atomizasyon yöntemidir. Etken madde yüklü polimerik yara iyileştirici bantların ve partiküllerin eldesinde çörek otu ve kuru üzüm çekirdeği gibi farklı etken maddeleri farklı konsantrasyonlarda (%0.1 ve %0.3 w/v) %10'luk PCL polimer çözeltilerine takviye edilecektir.

Üretilen bu malzemelerin yapısal, morfolojik, biyolojik ve mekanik karakterizasyonları yapılacaktır. Resveratrol ve timokinon gibi farklı etken madde yüklü biyomalzemelerin yara iyileştirici ve kontrollü ilaç salımı özellikleri araştırılacak ve bu sayede üretilen bu biyomalzemelerin başlıca doku mühendisliği uygulamalarında kullanımı amaçlanmaktadır.

Problem Durumu

Literatür çalışmaları incelendiğinde morfin benzeri ilaçların erkek farelerin karaciğerlerini hasara uğrattığı gözlemlenmiştir [3]. Etken madde yapısında yer alan timokinon antioksidanı ile morfin kaynaklı hasarların iyileştirildiği saptanmıştır. İşte bu özellikleri sayesinde proje kapsamında üretilecek yara örtücülerin ve ilaç salım yeteneği olan nanopartiküllerin yara ve yanık başta olmak üzere kullanılması sağlanarak morfin benzeri ilaçların etkilerini azaltmaları beklenen hedefler arasındadır. Timokinon biyofilm oluşumunu inhibe eder ve ROS (reaktif oksijen türleri) oluşumundan dolayı seçici antibakteriyel aktiviteye sahiptir [4]. Glasgow Üniversitesinde yapılan araştırmaya göre resveratrol ve timokinon içeren etken maddelerinin, iltihaplanmaya karşı önemli rol oynayan iki protein üzerinde de etkili olmaktadır. 20 kişi üzerinde yapılan bir çalışmada; 6 hafta boyunca günde 40 mg resveratrol ve

timokinon içeren etken maddelerinin alımının, kan damarlarındaki iltihaplanmayı artırıcı etkisi olan birçok maddeyi yok ettiğini göstermiştir. Bu özelliğinden dolayı yara örtücü bandımız iltihaplanmaya dirençli olacaktır. Resveratrol ve timokinon içeren etken maddelerinin hidrofilik ve lipofilik özelliklerinden dolayı C ve E vitaminleri gibi iyi bilinen antioksidanlardan daha iyi etki sağlayacaktır. Yapılan çalışmalar çörek otu tohumu ve bileşenlerinin antikanser [5], antitümöral [6], antiülserojenik [7], antibakteriyel [8], antiinflamatuar ve analjezik [9], antioksidan [10], hipoglisemik [6,11], bağışıklık sistemini güçlendirici [4] etkilerinin olduğunu göstermektedir.

Yara yüzeyleri engebelidir, toz formunda ve/veya sıvı formunda yara yüzeyinde eklemek istenildiğinde kayıplar oluşacak ve istenilen ideal özellikler yara da gösterilmeyecektir. İdeal bir yara iyileştirici ürünü özellikle nefes alabilirlik kontrollü sağlanamayacak yara iyileşimini geciktirecektir. Yaralı bölgede bakteriyel yükten tam olarak arındırma sağlayamayacağından yaralı bölgenin enfekte olması kaçınılmazdır. Yara iyileştirici bant ve kontrollü ilaç salımı yapabilen nanopartiküllerin üretilmesi halinde Türkiye'nin biyomalzeme üretimi pazarında etkin rol oynayabilmesi, dışa bağımlılığı azaltıp ülke ekonomisine destek olması, insanların son teknolojik uygulamalara rahatça ulaşabilmesi planlanan amaçlar arasındadır. Hedef projede kullanılması planlanan resveratrol ve timokinon içeren etken maddeler sürekli olarak tüketilen besinler olup doğadaki zenginliklerin medikal alandaki farkındalığının oluşturulması nihai amaçlardandır.

Yöntem

Çörek otu ve kuru üzüm çekirdeği etken maddelerinin temini kısa sürebileceği ancak polimerlerin temininde yurt dışı faktörü söz konusu olduğundan olası gecikme durumları göz önünü alınarak zaman skalası geniş tutulmuştur. Bu süre zarfında literatür çalışmaları taranarak, benzer çalışmaların avantaj ve dezavantajları belirlenerek yöntem ve işleyiş adımları belirlenecektir. Elektroeğirme ve elektro-dinamik atomizasyon yöntemlerine yönelik resveratrol ve timokinon içeren farklı oranlarda ve farklı etken madde yüklü polimer çözeltilerinin hazırlanması sağlanacak olup kullanılacak yöntemlere bağlı olarak en uygun çözelti sistemi oluşturulacaktır. Elektroeğirme ve elektro-dinamik atomizasyon yöntemleri ile resveratrol ve timokinon içeren farklı oranlarda ve farklı etken madde yüklü polimerik yara örtücü bant ve kontrollü ilaç salımı yapabilecek nanopartiküllerin üretimi literatürdeki benzer çalışmalar ışığında sağlanacaktır. Üretimde kontrol dışı ve tutarsızlıkların belirlenmesi amacıyla yapısal, morfolojik, biyolojik ve mekanik karakterizasyon çalışmaları yapılacaktır. Bu sayede bir olumsuzluk yaşanabileceği düşünülerek parametre değerlerine müdahale edilebilmesi için çalışma aralığı geniş tutulmuştur. Son olarak istenilen parametre değerlerine göre uygun malzeme üretimi sağlandığı ve çalışma çıktılarının değerlendirilmesiyle proje sonuç raporunun hazırlanması ile projenin tamamlanması sağlanacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

- Proje kapsamında üretilecek olan etken madde yüklü polimerik yara iyileştirici bant ve kontrollü ilaç salımı sağlayabilecek nanopartiküllerin hızlı hücre rejenerasyon, antioksidan, antikanser, antiaging gibi insan sağlığına sağlamış olduğu özelliklerinden dolayı başlıca doku mühendisliği uygulamalarında tercih edilebilecek bir malzeme adayı olacağı düşünülmektedir. Resveratrol ve timokinon içeren çörek otu, kuru üzüm çekirdeği ve sarı kantaron yağı gibi farklı

etken maddeler yüklü biyomalzemelerin, sitotoksik etkileri MTT testleri ile belirlenecektir. Böylece, üretilen özgün ilaç adayı biyomalzemelerin ileride yapılacak daha detaylı araştırmalar sonucunda (moleküler simülasyon çalışmaları, in vivo testleri vb.) ticari ilaç olma potansiyellerinin önünü açmış olacaktır.

- Multidisipliner çalışma niteliği taşıyan bu çalışma çerçevesinde farklı çalışma konularına öncülük edeceği, dışa bağımlılığımızı azaltacak ve farklı birçok alanda kullanılabilecek biyomalzemeleri üretmek, hızlı hücre rejenerasyon, antioksidan, antikanser, antiaging özellikli biyomalzemelerin cerrahi alanda kullanımıyla ürün ticarileşmesine ve yerli biyomalzeme üretimine katkı sağlanacaktır. Ülke endüstrimize ve teknolojimize katma değer sağlaması, ülkemizin rekabet gücünün artırılması ve ekonomik fayda sağlaması açısından katkı sağlayacağı düşünülmektedir.
- Çalışma sonucunda en az 2 makale, 2 bildiri yapılması öngörülmekte ve bu yayınların atıf sayısının yüksek olması beklenmektedir. Ayrıca bu kapsamda, tıp, biyomedikal, kimya, makine, elektrik-elektronik gibi farklı birçok disiplinde düzenlenecek olan (ulusal ve uluslararası kongre, seminer, workshop vb.) etkinliklerde bildiri olarak sunulması planlanmaktadır. Bu çerçevede, elde ettiğimiz sonuçlar ulusal ve uluslararası platformlardaki araştırmacı, bilim insanı ve ilaç firmaları ile paylaşılmış olacaktır. Bu anlamda yapılan resveratrol ve timokinon içeren farklı etken madde yüklü biyomalzeme çalışmaları ile literatüre büyük katkı sağlayacağı düşünülmektedir.
- Hedeflenen proje kapsamında çalışacak öğrencilerin biyomalzeme alanındaki bilgi ve tecrübeleri artacak olup, akademik veya profesyonel alanda mezuniyet sonrası yapacakları çalışmalarına katkı sağlayabilecektir. Ayrıca bu proje çalışması, öğrencilerin birlikte çalışma ve proje yönetimi konularında tecrübe kazanmalarını da desteklemiş olacaktır.
- Kanama durdurucu etkisi olan bu etken maddelerinin kolajen üretimini artırarak cildin daha sağlıklı ve elastan olmasına yardım eder. Özellikle yanık tedavisinde sıkça kullanılan bu etken maddeleri, yanığın acısını dindirip, tedavi sürecini hızlandırır. Yanığın bulunduğu bölgedeki iltihaplanmayı da geçiren antiseptik özelliği sayesinde mikropları öldürmektedir. Etken madde yüklü polimer kompozitlerin üretilmesiyle ithal ikamelerinin yerine geçebilecek, mukavemetli ve özgün biyokompozitlerin üretilip, geliştirilmesiyle sağlık sektörünün birçok alanında kullanılabilecek biyomalzemelerin eldesi proje amaçlarındandır. Ayrıca etken maddelerinin antitoksit (zehire karşı koyma) özellikleri sayesinde daha etkili sonuç alınabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Resveratrol, timokinon, yara iyileştirici, nanopartikül, elektroeğirme

Kaynakça

1. https://www.tobb.org.tr/Documents/yayinlar/medikal.pdf.
2. https://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/Vizyon2023_Strateji_Belges i.pdf
3. Vural, N. (2005). Toksikoloji. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, 73, 381.
4. DOI, D. Çörek Otunun (Nigelle Sativa L.) Aktif Bileşeni Timokinonun İnsan Sağlığı Üzerine Olası Etkileri.
5. Kaseb AO, Chınnakannu K, Chen D, Sıvanandam A, Tejwanı S, Menon M, Dou QP, Reddy GP. 2007. Androgen receptor and E2F-1 targeted thymoquinone therapy for hormonerefractory prostate cancer. Cancer Res, 67: 7782-8.
6. Badary OA. 1999. Thymoquinone attenuates ifosfamide-induced Fanconi syndrome in rats and enhances its antitumor activity in mice. Journal of Ethnopharmacology, 67:135-142.
7. Kanter M, Demir H, Karakaya C, Özbek H. 2005. Gastroprotective activity of Nigella sativa L oil and its constituent, thymoquinone against acute alcohol-induced gastric mucosal injury in rats. World Journal of Gastroenterology 11(42): 6662-6666.

8. Halawanı E. 2009. Antibacterial acativity of thymoquinone and thymohydroquinone of Nigella sativa L. and their ınteraction with some antibiotics. Advances in Biological Research, 3(5-6): 148-152. Hamdy NM, Taha R. 2009.
9. Abdel-Fattah AFM, Matsumoto K, Watanabe H. 2000. Antinociceptive effects of Nigella sativa oil and its major component, thymoquinone in mice. European Journal of Pharmacolog, 400: 89-97.
10. Badary OA, Abdelnaim AB, Abdel-Wahap MH, Farid MA, Hamada FMA. 2000. The influence of thymoquinone on doxorubicininduced hyperlipidemic nephropathy in rats. Toxicology, 143: 219-226.
11. Badary OA, Al-Shabanah OA, Nagı MN, AlBekaırı AM, Elmazar MMA. 1998. Acute and subchronic toxicity of thymoquinone in mice. Drug Development Research, 4.

HİDROJEL BAZLI YARA ÖRTÜLERİNDE BİTKİSEL EKSTRAKT TAKVİYELERİN ANTİBAKTERİYEL ETKİSİ

Sena Demir [1], Nazlı Aysel Yıldız [1], Nisa Sipahi [2], Pınar Ağyar Yoldaş [2] & İkrime Orkan Uçar [3,*]

[1] Biyomedikal Mühendisliği Düzce Üniversitesi
[2] Geleneksel ve Tamamlayıcı Tıp Uygulama ve Araştırma Merkezi Düzce Üniversitesi
[3] Biyomedikal Mühendisliği Bölümü Düzce Üniversitesi
ikrimeucar@duzce.edu.tr

Özet

Modern tıbbın ortaya çıkmasından önce, insanlar doğal kaynakları uzun süre ilaç olarak kullanmış ve geleneksel tıptan yoğun şekilde faydalanmıştır. Aloe, bal, kakao, çeşitli uçucu yağlar ve meşe kabuğu özleri eskiden günümüze kadar yara iyileşmesinde kullanılmakta olan ürünlerdir ve yara örtüsü temelli ürünlerin geliştirilmesinde geleneksel veya tamamlayıcı tıbbın kullanılması son yıllarda oldukça popüler hale gelmiştir [1]. Ancak bu geleneksel ürünlerin bileşimlerini değerlendirmede kullanılan metotların standardizasyonundaki eksiklikler bu ürünlerin yara iyileşmesi için doğru etkinlikte kullanımını güçleştirmektedir [2]. Tedavi etme amaçlı geliştirilen yara örtülerinin iyileştirme özellikleri klinik olarak kanıtlanmış olup konvansiyonel pansumanlara göre çok daha geniş avantajlar sunduğu bilinmektedir. Hidrojel bazı yara örtüleri istenilen şekil ve boyutta üretilebilme, vücudun sıvı kaybını önleyerek ihtiyaç duyduğu nemi sağlayabilme ve mükemmel bir sıvı emici özelliğe sahip olma gibi özelliklerinden dolayı yara ve yanık tedavileri için vazgeçilmez birer ileri düzey teknolojik ürünlerdir. Ayrıca, hidrojeller özelliklerinin ayarlanabilir olması sebebiyle, antibakteriyel çalışmalar dahil olmak üzere belirli spesifik özelliklere sahip olacak şekilde tasarlanabilirler [3-5]. Bu çalışmada aljinat temelli hidrojellerde doğal bitkisel ekstrakt takviyelerinin antibakteriyel etkinliğinin ve sitotoksisitesinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Problem Durumu

Son yıllarda ilaca dirençli patojenlerin ortaya çıkması potansiyel antimikrobiyal özelliklerin keşfi ve etkin bir şekilde değerlendirilebilmesi için şifalı bitkiler ve bunların metabolitleri dikkatleri üzerine çekmiştir [6]. Bu tip patojenler neden oldukları morbidite ve mortaliteden ötürü tüm dünya çapında önemli bir sorun haline gelmiştir. Bazı bakteri izolatları şu anda mevcut olan antibiyotiklerin neredeyse hepsine dirençli olabilmektedir [7]. İlaç direnci sorununu ortadan kaldırmak veya en azından hafifletmek için yapılabilecek eylemlerden biri yeni antimikrobiyallerin geliştirilmesi olup bu anlamda bitkisel kaynaklı uçucu yağlar ve bitki ekstraktları alternatif tamamlayıcı teknikler kapsamında umut vadedici olabilmektedir [6]. Aljinat biyouyumluluk, biyobozunurluk ve hidrojel oluşturma gibi kabiliyetinden dolayı birçok yara türünün tedavisinde yaygın olarak kullanılan doğal bir polimerdir [8, 9]. Ayrıca aljinat jeller farklı tipteki terapötik ajanlarla birleşebilme ve bu ajanları yapısından salabilme yeteneğine sahiptir [8, 10].

Bu çalışmanın amacı terapötik birer ajan vazifesi gördüğü bilinen *Aloe vera* ve *Plantago lanceolata* (damar otu) bitki özü ekstraktlarının akneye neden olduğu bilinen bakterilere karşı antibakteriyel etkinliğini test etmek ve aljinat temelli hidrojellerle birleştirilmesi sonucu sentezlenecek polimerik yara örtülerinin sitotoksik etkisini incelemektir.

Yöntem

Çalışmada ilk olarak *Aloe vera* ve *Plantago lanceolata* (damar otu) bitkilerinin ekstraktları elde edilmiş ve akabinde bu ekstraktları içeren aljinat-agar içerikli hidrojeller sentezlenmiştir. Elde edilen polimerik jellerin şişme kabiliyeti, sentezlenen jellerin su ile muamele edilmeleri sonrasında farklı zaman aralıklarında ağırlıklarında meydana gelen artış takip edilerek tespit edilmiştir. Bitkisel ekstrakt takviyeli aljinat bazlı hidrojellerin gram pozitif patojenlerden biri olan *Staphylococcus epidermidis* ve gram negatif patojenlerden olan *Escherichia coli* bakteri suşlarına karşı antimikrobiyal etkinliğini test etmek için malzemenin etrafında oluşan inhibisyon zonu ölçümüne dayanan disk difüzyon yöntemi uygulanmıştır. Pozitif kontrol olarak Streptomisin antibiyotik disk kullanılmıştır. Elde edilen bitkisel ekstrakt takviyeli aljinat bazlı hidrojellerin toksisitesi L929 hücreleri (mouse, fibroblast) üzerinde, WST-1 proliferasyon test yöntemiyle analiz edilmiştir. Hücre canlılık popülasyonunu %50'nin altına indiren kombinasyonları toksik kabul etmek ve hiçbir ürünle muamele edilmeyen sağlıklı hücreleri %100 canlı hücre kabul etmek koşuluyla bitkisel ekstrakt takviyeli hidrojellerin hücre canlılığı üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Elde edilen numunelerin morfolojik görüntüleri ters mikroskop kullanılarak incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Deri altında mevcut olan yağ bezlerinin çeşitli nedenlerle tıkanması sonucu yağ bezlerinin salgıladığı sebum salgısının bu bölgelerde birikmesi, mevcut tıkanıklık nedeniyle dışarı çıkamaması ve bakterilerin üremesine elverişli bir ortam oluşturması sonucu meydana gelen akne meydana getirdiği tahribat sebebiyle bilinen en yaygın cilt problemlerinden biridir. Günümüzde akne tedavisi için çok sayıda dermokozmetik ürün kullanılıyor olsa da kronik seyreden ve kompleks bir patogeneze sahip olan aknenin etkili tedavisi için yenilikçi yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Sadece akne olgularında değil, hastane kaynaklı enfeksiyonlarda da başı çeken, morbidite ve mortalite oranını arttıran patojenik türlerin göstermiş olduğu antibiyotik direncine üstün gelme potansiyeline sahip olabilecek ancak etkinliği ve güvenilirliği tam olarak ispat edilemediği için arka planda kalan bitkisel temelli ekstraktların aktif biçimde kullanılabilmesi için bu alanda yapılacak çalışmalar büyük önem arz etmektedir [11]. Bitkisel temelli tıbbi tedavilerin geliştirilmesinde atılacak adımlar aynı zamanda antibiyotik kullanımı temelli gelişebilecek yan etkilerin ortadan kaldırılması açısından da önemlidir. Hidrojeller hem yapılarının modifikasyona açık olması ve hem de özellikle bazı yara tedavilerinde arzu edilen nemli ortamı sağlayabiliyor olmaları, yüksek emicilik kabiliyetleri ve iyileşmeyi destekleyici teknolojilere kolay adapte edilebilmeleri açısından umut vadedicidir. Bu amaçla çalışmada elde edilen bitkisel ekstraktların akne oluşturmada etkin patojenlere karşı iyi bir antibakteriyel etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bitkisel ekstrakt takviyeli aljinat-agar jel filmlerin insan epitel hücrelerine zarar verecek içerikler barındırmadığı sitotoksisite testleri ile ispat edilmiş ve bu bitkisel kaynaklı ekstraktların alternatif birer terapötik ajan

olarak vazife görerek sentezlenen hidrojel formun yeni nesil yara örtülerinde kullanmaya müsait içerikte olduğu sonucuna varılmıştır. Ortaya koyulan çalışma sonuçlarının malzeme türünün değiştirilmesi, farklı sentez yöntemlerinin kullanılması ve kullanılan bitki ekstraktlarının farklılaştırılması ile farklı rahatsızlıkların tedavisinde yol gösterici nitelik taşıması öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Aljinat, Bitkisel Ekstrakt, Antibakteriyel, Sitotoksisite

Kaynakça

1. S. C. Davis and R. Perez, Clinics in Dermatology., 2009, 27 (5): 502-506.
2. J. Boateng and O. Catanzano, Journal of Pharmaceutical Sciences, 2015, 104, 3653-3680.
3. S. Dhivya, V. V. Padma and E. Santhini, BioMedicine, 2015, 5, 24–28.
4. E. A. Kamoun, E. S. Kenawy and X. Chen, Journal of Advanced Research, 2017, 8, 217–233
5. S. Li, S. Dong, W. Xu, S. Tu, L. Yan, C. Zhao, J. Ding and X. Chen, Advanced Science, 2018, 5, 1700527.
6. H. Sakkas, P. Gousia, V. Economou, V. Sakkas, S. Petsios and C. Papadopoulou, Journal of Intercultural Ethnopharmacology, 2016, 5 (3), 212-218.
7. A. P. Magiorakos, A. Srinivasan, R. B. Carey, Y. Carmeli, M. E. Falagas, C. G. Giske, S. Harbarth, J. F. Hindler, G. Kahlmeter, B. Olsson-Liljequist, D. L. Paterson, L. B. Rice, J. Stelling, M. J. Struelens, A. Vatopoulos, J. T. Weber, D. L. Monnet, Clinical Microbiology and Infection, 2012, 18 (3), 268-281.
8. J. O. Kim, J. K. Park, J. H. Kim, S. G. Jin, C. S. Yong, D. X. Li, J. Y. Choi, J. S. Woo, B. K. Yoo, W. S. Lyoo, J. A. Kim and H. G. Choi, International Journal of Pharmaceutics, 2008, 359, 79.
9. K. Y. Lee and D. J. Mooney, Progress in Polymer Science, 2012, 37, 106.
10. O. Jeon, C. Powell, L. D. Solorio, M. D. Krebs, E. Alsberg, Journal of Controlled Release 2011, 154, 258.
11. F. Topaloğlu Demir, Turkderm-Turkish Archives of Dermatology and Venereology, 2020, 54 (1), 62-66.

KURKUMİN YÜKLÜ PGLA-DSPE NANOPARTİKÜLLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ: KANSER TEDAVİSİNDE POTANSİYEL BİR İLAÇ TAŞIMA SİSTEMİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONLARIYLA AYDINLATILMASI

Feraye Hatice Canbaz [1,*], Cem Oran [1], Fatmanur Babalı Balıbey [2], Fatameh Bahadori [3] & Adem Tekin [1]

[1] Hesaplamalı Bilim ve Mühendislik Istanbul Teknik Üniversitesi
[2] Biyoteknoloji Bezmi Âlem Vakıf Üniversitesi
[3] Eczacılık Fakültesi Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
ferayec@yandex.com

Özet

Kurkumin, *Curcuma longa* köklerinden izole edilen bir moleküldür ve kanser tedavisinde büyük bir potansiyele sahiptir [1]. Ancak, kurkuminin terapötik etkisi sınırlıdır [2] Çalışmamızda, kurkuminin etkinliğini artırmak ve hedeflenmiş transferini sağlamak amacıyla, polimerik bir taşıyıcı olan PLGA (Polaktik-ko-glikolik asit) ve DSPE (Distearoil-fosfatidiletanolamin) nanopartikülleri ile kurkuminin etkileşimleri moleküler dinamik (MD) simülasyonları ile araştırılmaktadır. Kurkumin, polimerik ve lipidik materyallerle etkileşim kurma yeteneğine sahiptir [3]. PLGA, biyobozunur bir polimerdir. Amfifilik gruplar içerir ve ilaç taşıma kapasitesi yüksektir [4]. DSPE, lipidik bir bileşendir ve misel oluşumunda kurkumin stabilizasyonu için gereklidir [5]. Öncelikle, PLGA, DSPE ve kurkumin arasındaki etkileşimleri anlamak için çeşitli hesaplama araçları kullanılmıştır. Küçük sistemlerin analizi için TURBOMOLE paketi içinde kuantum kimyasal küme modelleri kullanılarak, B97-D fonksiyoneli ve def2-SVP baz seti ile geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir ve en yüksek bağlanma enerjisine sahip küme modelleri oluşturulmuştur [6]. Büyük sistemler için yoğunluk fonksiyonel tabanlı sıkı bağlanma modeli (DFTB+) ve MD simülasyonları kullanılmıştır [7]. Hesaplamalar, kurkuminin hem DSPE hem de PLGA ile güçlü bir etkileşime sahip olduğu ve dolayısıyla kurkuminin stabilizasyonun ve transferin bu ortamlarda mümkün olabileceğini göstermiştir. MD simülasyonları, DSPE-kurkumin ikilisinin PLGA tarafından çevrelendiği bir misel yapısının olası olduğunu ortaya koymaktadır. PLGA polimer yapısı, bir iskelet sağlamakta ve nanopartiküllerin bütünlüğünü korumaktadır.

Problem Durumu

Kurkuminin terapötik etkisi sınırlıdır çünkü biyoyararlanımı düşüktür. Kurkuminin etkinliğini artırmak ve hedeflenmiş transferini sağlamak için taşıyıcı sistemler kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmada, polimerik bir taşıyıcı olan PLGA ve lipidik bir bileşen olan DSPE nanopartikülleri kullanılmıştır. PLGA, hidrofobik bileşikleri taşıma kapasitesi yüksek olan bir polimerdir. DSPE ise, kurkuminin nanopartiküllerle etkileşimini stabilize edebilir. Bu çalışmanın amacı, kurkuminin biyoyararlanımını

artırarak terapötik etkisini optimize etmek ve hedefe yönelik transferini sağlamaktır. Böylece, kurkuminin kanser tedavisinde daha etkili bir şekilde kullanılabilmesi hedeflenmektedir.

Elde edilen sonuçlar, kurkuminin hem DSPE ile hem de PLGA ile güçlü bağlanma etkileşimleri gösterdiğini ve kurkuminin stabilizasyonu ve transferi üzerindeki olası faydalarını ortaya koymuştur. Kurkuminin enol formu, PLGA ve DSPE ile keto formuna kıyasla daha güçlü bir etkileşim göstermektedir. DSPE ve kurkumin arasındaki etkileşim, PLGA ve kurkumin arasındaki etkileşimden biraz daha güçlüdür. Ayrıca, ilaç molekülünün varlığında PLGA-DSPE etkileşimi zayıflamış ve üçlü sistemde itici bir karakter sergilemiştir. Araştırma aşaması kapsamında, MD simülasyonları kullanılarak misel oluşturma çalışmaları gerçekleştirilmektedir. MD simülasyonları, atomik düzeyde parçacıkların hareketini modelleyen bir hesaplama yöntemidir. Bu simülasyonlar, sistemdeki moleküllerin etkileşimlerini ve konformasyonlarını analiz etmek için kullanılır. Misel oluşumu, DSPE ve PLGA tarafından çevrelenen kurkumin moleküllerinin birleşerek nanopartiküllerin yapısını oluşturması sürecini kapsamaktadır ve şimdiye kadar gelinen noktada yapı oluşturma aşamasında sonuçlar olumlu ilerlemektedir. PLGA polimer yapısı, misellerin yapısını desteklemekte ve nanopartiküllerin bütünlüğünü korumaktadır.

Yöntem

Moleküler düzeydeki etkileşimlerin hesaplanmasında ab-initio elektronik yapı programı TURBOMOLE kullanılmıştır. B97-D fonksiyoneli ve def2-SVP baz seti kullanılarak geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Küçük bir baz seti kullanılmasının temel nedeni ele alınan sistemlerin oldukça fazla sayıda atom içermesidir. Optimize geometriler kullanılarak hem def2-SVP hem de def2-TZVP baz setlerinde etkileşim enerjileri hesaplanmıştır.

Daha büyük ve karmaşık sistemlerin hesaplamalarında ise DFTB+ ve MD simülasyonları kullanılmıştır. DFTB+ yöntemi, geleneksel yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yaklaşımının bazı avantajlarını kullanırken, hesaplama süreçlerini daha hızlı hale getirir. Kısaca, elektronik yapının hesaplanmasında kullanılan Hamilton operatörünü basitleştirerek hesaplama sürelerini önemli ölçüde azaltır. Böylece, büyük sistemlerde hem hesaplama süresini azaltırken, hem de doğru sonuçlar sağlar. Tüm bu hesaplamalar ve simülasyonlar, kurkuminin PLGA ve DSPE ile olan etkileşimlerini ve stabilizasyonunu anlamak için yapılmıştır. PLGA'nın nanopartikül yapısı, kurkuminin stabilizasyonu ve hedeflenmiş transferi için önemli bir rol oynamaktadır. DSPE, misel oluşumunda kritik bir bileşendir ve nanopartikül yüzeyinde yer alan hidrofobik lipid zinciri ve hidrofilik baş grubu sayesinde, PLGA ve kurkumin molekülleriyle etkileşime girerek nanopartikülün stabilizasyonunu sağlar. DSPE'nin hidrofobik zinciri, PLGA polimeri ve kurkumin ile güçlü hidrofobik etkileşimler kurarak nanopartikülün yapısını korur ve kurkuminin nanopartikül içinde homojen dağılımını sağlar.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Araştırmamızın beklenen/geçici sonuçları, kurkuminin PLGA ve DSPE ile olan etkileşimlerini ve misel oluşumunu inceleyerek daha etkili bir taşıyıcı sistemin tasarlanması ve kurkuminin hedef bölgeye taşınmasının optimize edilmesi üzerine odaklanmaktadır. Şu ana kadar yapılan çalışmalar

(TURBOMOLE programı kullanılarak yapılan kuantum kimyasal küme modelleri, DFTB+ ve MD simülasyonları ile elde edilen sonuçlar) kurkuminin hem DSPE ile hem de PLGA ile güçlü etkileşimler sergilediğini ve nanopartiküllerin stabilizasyonu ve transferi üzerinde olası faydalarını ortaya koymuştur.

Moleküler düzeyde yapılan TURBOMOLE analizleri, kurkuminin DSPE ve PLGA ile olan etkileşimlerinin doğasını anlamamıza yardımcı olmuştur. B97-D fonksiyoneli ve SVP baz seti kullanılarak yapılan geometri optimizasyonları, minimum bağlanma enerjisine sahip olan küme modellerinin belirlenmesini sağlamıştır. Bu modeller, kurkuminin DSPE ve PLGA ile stabil etkileşimlerini temsil etmektedir. Elde edilen sonuçlar, kurkuminin enol formunun, keto formuna kıyasla daha güçlü etkileşimler sergilediğini göstermiştir. DSPE ve kurkumin arasındaki etkileşimin, polimer ve kurkumin arasındaki etkileşimden biraz daha güçlü olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, ilaç molekülünün varlığında polimer-DSPE etkileşiminin zayıfladığı ve üçlü sistemde itici bir karakter sergilediği tespit edilmiştir.

Misellerin oluşumu ve nanopartiküllerin davranışını daha ayrıntılı bir şekilde incelemek için moleküler dinamik (MD) simülasyonları kullanılmaktadır. MD simülasyonları, atomik düzeyde parçacıkların hareketini modelleyen bir hesaplama yöntemidir. Bu simülasyonlar, kurkumin, PLGA ve DSPE molekülleri arasındaki etkileşimleri daha kapsamlı bir şekilde analiz etmekte ve nanopartikül yapısının stabilitesi, kurkuminin dağılımı ve hedef bölgeye taşınması üzerindeki etkilerini değerlendirmektedir. MD simülasyonlarının tamamlanmasıyla birlikte, sonuçlar daha kesin bir şekilde belirlenecektir. Bu simülasyonlar, kurkumin, PLGA ve DSPE arasındaki etkileşimlerin zaman içindeki değişimini gözlemleyecek ve nanopartikül yapısının stabilitesi ve kurkuminin hedef bölgeye taşınması üzerindeki etkilerini değerlendirecektir. Elde edilen sonuçlar, kurkuminin hedef bölgeye taşınması için en uygun misel yapısının belirlenmesine yardımcı olacak ve kurkuminin kanser tedavisinde daha etkili bir şekilde kullanılmasını sağlayabilecek yeni yaklaşımların geliştirilmesine olanak tanıyacaktır.

Bu aşamada, yapılan çalışmaların gelecekte kurkumin bazlı terapötik sistemlerin geliştirilmesine katkı sağlaması beklenmektedir. Kurkuminin düşük biyoyararlanımını ve hedef bölgeye taşınmasındaki zorlukları aşmak için geliştirilen bu taşıyıcı sistemin, kurkuminin terapötik etkisini artırarak kanser tedavisinde daha etkili bir ajan haline gelmesi hedeflenmektedir. Araştırmmızın sonuçları, misellerin oluşumu ve nanopartiküllerin davranışı hakkında daha fazla bilgi sağlayarak bu hedefe ulaşmada önemli bir adım olacaktır.

Anahtar Kelimeler: İlaç taşıma, Moleküler Dinamik Simülasyonu, Kurkumin, PLGA, DSPE, Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Kaynakça

1. Aggarwal, B. B., Sundaram, C., Malani, N., & Ichikawa, H. (2007). Curcumin: The Indian solid gold. Advances in Experimental Medicine and Biology, 595, 1-75. doi: 10.1007/978-0-387-46401-5_1. PMID: 17569205

2. Nelson, K. M., Dahlin, J. L., Bisson, J., Graham, J., Pauli, G. F., & Walters, M. A. (2017). The Essential Medicinal Chemistry of Curcumin. Journal of Medicinal Chemistry, 60(5), 1620-1637. doi: 10.1021/acs.jmedchem.6b00975. Epub 2017 Jan 11. PMID: 28074653; PMCID: PMC5346970
3. Karthikeyan, A., Senthil, N., & Min, T. (2020). Nanocurcumin: A Promising Candidate for Therapeutic Applications. Frontiers in Pharmacology, 11, 487. doi: 10.3389/fphar.2020.00487
4. Jain, R. A. (2000). The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly (lactide-co-glycolide) (PLGA) devices. Biomaterials, 21(23), 2475-2490.
5. Arouri, A., Dathe, M., & Blume, A. (2009). Peptide-induced demixing in PG/PE lipid mixtures: a mechanism for the specificity of antimicrobial peptides towards bacterial membranes? Biophysical Journal, 96(1), 101-111.
6. Furche, F., Ahlrichs, R., Hättig, C., Klopper, W., Sierka, M., & Weigend, F. (2007). Turbomole: program package for ab initio electronic structure calculations. Journal of Computational Chemistry, 29(13), 1859-1875.
7. DFTB+. Retrieved from https://dftbplus.org/

HASARLI KEMİK DOKUSU REJERENASYON MALZEMESİ OLARAK POLİÜRETAN-HİDROKSİAPATİT KATKILI POLİKAPROLAKTON NANOMALZEMELERİNİN ELEKTROSPİNNİNG TEKNİĞİ İLE ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Mohamed Ghazy [1,*], Erdi Buluş [2], Yeşim Müge Şahin [1], Kibar Aras [3], Bilge Özerman Edis [4], Alper Tezcan [2] & Gökhan Çaylı [5]

[1] Biyomedikal Mühendisliği Istanbul Arel Üniversitesi
[2] Arelpotkam Istanbul Arel Üniversitesi
[3] Fizikselkimya Istanbul Arel Üniversitesi
[4] Istanbul Tıp Fakültesi, Temel Tıp Bilimleri Bölümü, Biyofizik Ana Bilim Dalı Istanbul Üniversitesi
[5] Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Bölümü, Mühendislik Bilimleri Ana Bilim Dal Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
mohame4ghazy@outlook.com

Özet

Kaza ve yaralanmalar sonucunda kemik hasarlarına bağlı tedaviye ihtiyaç duyulmaktadır. Sağlık alanında kemik kırıklarının sabitlenmesi için birçok farklı metod uygulanmaktadır. Bunlar; alçı kullanılması, harici stabilizasyon, plakalar ve vidaların kullanılması gibi yöntemlerdir. Ancak bu yöntemler her kemik kırığı için uygun değildir. Kırıkların düzensiz bir yüzeyde, ince kemikte, parçalanmış kemikte veya hassas dokulara yakın olduğu durumlarda sert doku yapıştırıcılarına ihtiyaç duyulmaktadır. Biyomalzeme seçimi hedeflenen dokuyu en iyi şekilde taklit edebilen bir doku iskelesi tasarlanması konusunda çok önemlidir. Biyomalzeme seçiminde oluşabilecek herhangi yanlışlık, üretilen doku veya organın vücuda implantı sonrası oluşabilecek istenmeyen etkilere sebep olabilir. Bu yüzden seçilen malzemenin biyouyumlu olması gerekmektedir.

İşte bu amaçla çalışmamızda, kemik doku hasarlarını giderecek lineer poliüretan (PU)-hidroksiapatit (HA) kompozit yapıştırıcısı üretilmiştir. Lineer PU-HA katkılı polikaprolakton (PCL) kompozit doku iskeleleri nanoteknolojik elektrospinning tekniği ile elde edilmiştir. Üretilen kompozit doku iskelelerine yapısal (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi-FTIR), morfolojik (Alan Emisyon Tabancalı Taramalı Elektron Mikroskobu-FEGSEM) ve mekanik (Çekme) analizleri gerçekleştirilerek malzeme özellikleri tespit edilmiştir. Lineer PU-HA katkılı PCL kompozit membranı hasar görmüş kemik rejerenasyonu için potansiyel bir doku iskelesi malzemesi olabilecektir.

Problem Durumu

Travma veya hastalığa bağlı kemik kaybı ciddi bir sağlık sorunudur. Kemik doku mühendisliği, vücudun doku hasarına karşı doğal biyolojik tepkisini mühendislik ilkeleriyle birlikte kullanarak kemik

yaralanmalarını iyileştirmek için umut verici bir alternatif strateji sunmaktadır. Transplantasyon, vücutta fonksyonel görevlerini tamamen veya bir kısmını yerine getiremeyen hasar almış dokunun veya organın vücuttan çıkartılıp, aynı bölgeye sağlıklı doku veya organın yerleştirilmesi işlemidir. Transplantasyonun üç çeşidi vardır. Hastanın sağlıklı doku veya organının tekrardan hastaya transplante edilmesi ototransplantasyondur. Ototransplantasyonda immün cevabı riski olmasa bile rejerenasyon becerisi istenilen seviyede değildir ve hasta birçok kez operasyon geçirmek durumundadır. Allotransplantasyon aynı türde olan fakat birbirinden farklı canlılar arasında gerçekleşen transplantasyon işlemidir. Allotransplantasyonda, doku veya organın kendisine aktarılan canlıda immün cevabı problemi oluşabilir. Son yöntem ksenotransplantasyon yöntemidir ve farklı türler arası transplantasyon yapılır. Ancak bu yöntemin dezavantajları fazladır ve bunlardan birkaçı; doku/organ reddi, ksenojenik enfeksiyon benzeri problemlerdir (Billingham, R. ve ark., 1956; Yi S. ve ark.,2017). ABD'de 2013 yılında 54.000'den fazla insan böbrek, 12.000 insan karaciğer, 2200 insan kalp ve 1300 insan akciğer nakli için beklemesine rağmen yeterli sayıda verici bulunulamamıştır (Yi S. ve ark.,2017).

Bunların yanı sıra hidroksiapatit, poliüretan (PU), polikaprolakton (PCL) maddeleri birbirlerinden bağımsız fiziksel işlemler ile kompozit malzeme haline literatür araştırmaları kapsamında birçok çalışmada biraraya getirilmiş ancak kemik doku rejenerasyonunda üstün performans gösterememiştir. Burada kullanılan hidroksiapatit (HA) doğal kaynaklardan sentezlenecek olup sıklıkla yaşanılan problem olarak çökelmelerin çözeltide oluşmasıdır. Bu da nozulları besleme kanalında tıkamakta ve nitelikli bir ürün yapımını engellemektedir. Mekanik, yapısal, morfolojik ve biyolojik özellikleri olumsuz etkilemektedir. İşte bu amaçla çeşitli problemlere karşı poliüretan (PU)-hidroksiapatit (HA) kimyasal reaksiyon ile sentezlenerek polikaprolakton (PCL) polimerine takviye edilerek nanofiber doku rejeneratif materyalleri elde edilmiştir.

Yöntem

Lineer PU-HA Sentezi

Ağırlıkça 210 gr gliserol monostearat (GMS) ile 90 gr polimerik Metilen Difenil diizosiyanat (pMDI) , laboratuvar terazisi ile ölçülerek bir kapta birleştirildi ve katı halde bulunan GMS ile sıvı halde olan pMDI 60 ˚C'de 15 dakika reaksiyona girmesi için karıştırılarak PU hazır hale getirildi. Üretilen PU ile %20'lik (60gr) HA'yı oluşturulan kalıba dökerek vakumlu fırının içine yerleştirildi ve kompozit yapı 60 ˚C'de 24 saat boyunca bekletildikten sonra çıkarıldı. Sonuç olarak lineer PU-HA maddesi sentezlendi.

Elektrospinning Çözeltilerinin Oluşturulması

Farklı konsantrasyonlar da (w/v) PCL/ lineer PU-HA çözeltileri çözücü sisteminde kompozit doku iskelesi üretimi için hazırlanmıştır. Ön denemeler sonucunda elde edilen sonuçlar doğrultusunda sırasıyla PCL ve PCL/ lineer PU-HA solüsyonlarının hazırlanması işlemi aşağıdaki gibidir; Ağırlıkça 10 gr PCL, 90 ml DMF/kloroform stok çözeltisine katılarak Tablo 3.1'deki sıcaklık ve karıştırma sürelerine bağlı olarak elektrospinning solüsyonu hazırlanmıştır. Aynı PCL solüsyonuna farklı konsantrasyonlar da %1, %5 ve %8 lineer PU-HA takviyelendirilmiştir. Şimdiye kadar yapılan

araştırmalarda kompozit doku iskelesi üretiminde takviye miktarı %8'in üzerinde olduğu zaman nanofiber oluşumu güçleşmiştir. Bu sebeple takviye oranları %1, %5 ve %8 olarak belirlenmiştir (Dong Z. ve ark., 2009). Elektrospinning yöntemi ile kompozit doku iskeleleri üretiminde üretim süresi 1 saat olup, tüm numunelerde sabit tutularak üretim sağlandı.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Limei ve arkadaşları (2015), kemik dokusunun mekanik özelliklerini iyileştirmek ve ortopedik cerrahi için istenen kemik dokusu yenilenmesini sağlamak, polimerizasyon yoluyla yeni tasarlanmış PU-HA gözenekli yapı iskeleleri üretmişlerdir. PU yumuşak segmentlerinin hint yağı (GCO) gliseritiyle moleküler modifikasyonunun, iskele sıkıştırma mukavemetini %48 ve elastik modülü % 96 oranında artırabildiğini belirlemişlerdir. Nano-HA (n-HA) parçacıkları GCO-PU matrisine dahil edildiğinde, sıkıştırma mukavemeti ve elastik modülü sırasıyla %49 ve 74, 2.91'den 4.34 MPa'ya ve 95'den 165.36 MPa'ya yükseldiğini saptamışlardır. İnce dispersiyona sahip n-HA parçacıkları sadece GCO-PU matrisi ile arayüz bağlanmasını iyileştirmekle kalmadığını ve aynı zamanda kemik dokusu ile bağlanma için etkili biyoaktivite de sağladığını belirlemişlerdir (Li L. ve ark., 2015).

Laschke ve arkadaşları (2010), bir tuz liç fazı ters işlemi ile hazırlanan yeni bir nanosize hidroksiapatit parçacıkları / poli (ester-üretan) (nHA / PU) kompozit iskelenin in vitro ve in vivo özelliklerini analiz etmişlerdir. Mikrotomografi, taramalı elektron mikroskopisi ve X-ışını spektroskopisi analizleri sonrası, malzeme işlemenin yüzeyde nHA ile üç boyutlu gözenekli bir PU iskele oluşturma yeteneğini gösterdiğini gözlemlemişlerdir. nHA'sız PU yapı iskeleleri (kontrol) ile karşılaştırıldığında, bu modifiye yapı iskelesi tipi model proteinlerin in vitro adsorpsiyonunda önemli bir artışa neden olduğu görüldüğünü belirtmişlerdir. Dorsal deri kıvrım bölmesi modeline implante edilmiş nHA / PU iskelelerine enflamatuar ve anjiyojenik konakçı doku yanıtının in vivo analizi, nHA partiküllerinin yapı iskelesine dahil edilmesinin, kontrol iskeleleriyle karşılaştırıldığında biyouyumluluk ve vaskülarizasyonu etkilemediğini göstermiştir. Bu nedenle, nHA / PU kompozit iskeleler, kemik dokusu mühendisliği için umut verici yeni tip bir iskeleyi temsil ettiğini ve PU'nun esnek malzeme özelliklerini bir osteokondüktif yüzeyin avantajı ile birleştirdiğini gözlemlemişlerdir (Laschke M. ve ark., 2010; Sachlos, E., & Czernuszka ve ark., 2003; Serbo & Gerecht, 2013).

Çalışmamızda hasarlı kemik dokuların rejenerasyonunda kullanılacak lineer PU-HA kompozit maddesi sentezlenmiş ve elektrospinning yöntemi ile lineer PU-HA katkılı PCL kompozit doku iskeleleri başarılı bir şekilde üretilmiştir. Kompozit doku iskelelerine yapısal, morfolojik ve mekanik analizler gerçekleştirilerek kompozit doku iskelelerinin özellikleri belirlenmiştir. FTIR analizi ile lineer PU-HA ve PCL maddelerinin kompozit doku iskelelerinde var olduğu kimyasal bağların örtüşmesi sonucunda tespit edilmiştir. FEGSEM analiz sonuçlarına göre nanofiber oluşumları tüm kompozit doku iskelelerinde gözlemlenmiştir. Lineer PU-HA katkı maddesinin oranı arttıkça fiberlerin çapları kalınlaştığından fiberler arası boşluklar azalmıştır. Bu azalmasının sonucunda hücre göçünü engelleyebileceği düşünülmektedir. Çalışmamızın devamı olarak sitotoksisite testleri yapılarak numunelerin toksik etkisi araştırılacak, farklı ilaç ürünleri yükleyip ilaç salım testleri yapılarak ilaç

salım özellikleri araştırılacak, hücre kültürü çalışmaları gerçekleştirilerek kemik dokusundaki yenileyici özellikleri tespit edilecektir.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan, hidroksiapatit, polikaprolakton, elektrospinning, nanofiber, kemik doku iskelesi

Kaynakça

Dong, Z., Li, Y., & Zou, Q. (2009). Degradation and biocompatibility of porous nano-hydroxyapatite/polyurethane composite scaffold for bone tissue engineering. Applied Surface Science, 255(12), 6087-6091.

Laschke, M. W., Strohe, A., Menger, M. D., Alini, M., & Eglin, D. (2010). In vitro and in vivo evaluation of a novel nanosize hydroxyapatite particles/poly(ester-urethane) composite scaffold for bone tissue engineering. Acta Biomaterialia, 6(6), 2020-2027.

Li, L., Zuo, Y., Zou, Q., Yang, B., Lin, L., Li, J., & Li, Y. (2015). Hierarchical Structure and Mechanical Improvement of an n-HA/GCO–PU Composite Scaffold for Bone Regeneration. ACS Applied Materials & Interfaces, 7(40), 22618-22629.

Yi, S., Ding, F., Gong, L., & Gu, X. (2017). Extracellular Matrix Scaffolds for Tissue Engineering and Regenerative Medicine. Current Stem Cell Research & Therapy, 12(3), 233-246.

Sachlos, E., & Czernuszka, J. T. (2003). Making tissue engineering scaffolds work. Review: the application of solid freeform fabrication technology to the production of tissue engineering scaffolds. European cells & materials, 5, 29–40.

Serbo, J. V., & Gerecht, S. (2013). Vascular tissue engineering: biodegradable scaffold platforms to promote angiogenesis. Stem Cell Research & Therapy, 4(1), 8.

FOTOKATALİTİK YÖNTEMLE YEŞİL HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN YÜKSEK PERFORMANSLI NANOKATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Mustafa Cihan Demir* & Ali Tuncel

Kimya Mühendisliği Hacettepe Üniversitesi
mcihandemir@gmail.com

Özet

Çalışma kapsamında, fotokatalitik etki ile "yeşil hidrojen üretimi" için kullanılacak yeni nesil nanokompozit katalizör tasarımı yapılmıştır. Bu kapsamda nanokatalizörün destek malzemesi olarak gözenekli ve eşboyutlu seryum ve titanyum bazlı mikroküreler tercih edilmiştir.

Katalizörün aktif bölgesini oluşturan paladyum (Pd) ve altın (Au) nanopartiküller destek malzeme üzerine bimetalik formda "yüzeyde indirgenme yöntemi" ile immobilize edilmiştir ve kesikli sistemde fotokatalitik etkiyle formik asit dehidrojenasyonu ile yeşil hidrojen üretimi yöntemi için ilk kez kullanılmıştır. Katalizörün kinetik performasınının belirlenmesi için yapılan deneyler, formik asidin hidrojene yüksek verimle ve tekrarlanabilir şekilde dönüşümünü ortaya koymuştur.

UV ve görünür ışık altında gerçekleştirilen kinetik performans deneyleri için sentezlenen nanokatalizörlerin ortalama boyut ve boy dağılımı taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla, Au ve Pd nanoparkiküllerin destek materayali üzerindeki varlığı geçirilmli elektron mikroskobu (TEM) ile, katalizörün temel atomik yapısı ve aktif katalitik bölge oluşturan Au ve Pd nanopartiküllerin destek malzemesi üzerindeki varlığı Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) ile belirlenmiştir. Ayrıca katalizörlerin özgül yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu ve gözenek boy dağılımı Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Ölçüm Cihazı yardımıyla ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile ortaya konulmuştur. Elde edilen kompozit katalizörün kristal yapı özellikleri ise X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD) ile yüzey yapısı X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) ile belirlenmiştir.

Problem Durumu

Endüstri ve günlük yaşamda karbon içeren bileşiklerin sürekli salımından ötürü, bu bileşiklerin konsantrasyonları dünya üzerinde sürekli artmaktadır. Bunlar içerisinde "sera gazları" olarak tanımlanan bileşikler en önemli bölümü oluşturmaktadır. Sera gazları, dünyanın yüzeyi, atmosferi ve bulutları tarafından yayılan kızılötesi radyasyonu absorbe eden, yayan, atmosferde hem doğal yollarla hem de insanın oluşturduğu etkilere bağlı olarak oluşan gazlardır [1].

Sera gazı oluşumuna sebep olan çeşitli sektörler içerisinde ulaşım ve enerji üretimi ilk iki sırayı oluşturmaktadır [2]. Bu iki sektörde fosil yakıtlara ihtiyaç duyulması ve bahsi geçen bu yakıtların

dünyadaki rezervlerinin sınırlı olması temiz ve sürdürülebilir bir enerji türü arayışlarını ortaya çıkarmıştır.

Organik bileşiklerin yanma reaksiyonu ile oluşan Karbondioksit, sera gazları arasında yüksek paya sahiptir. CO2 salımını azaltmaya yönelik olarak, fosil yakıtların yerine yenilenebilir enerji kaynakları devreye alınmaktadır. "Yeşil hidrojen" bunların içerisinde en önemli bileşen olarak karşımıza çıkmaktadır.

Hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu, toksik ya da aşındırıcı olmaması ve yanmasının tek yan ürünü olan su ile çevre dostu bir enerji kaynağıdır [3]. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması sırasında herhangi bir karbon emisyonu oluşmaz. Ayrıca yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan hidrojen, içten yanmalı bir motorda veya yakıt hücrelerinde kolaylıkla enerjiye dönüştürülebilir. Hidrojen enerjisinin bu yüksek potansiyeline rağmen, hidrojenin güvenli bir şekilde depolanması ve aktarılması kısıtlayıcı bir durumdur.

Formik asit, hidrojeni sıvı formda, yüksek atom oranı ve güvenli bir şekilde depolama ve aktarımı için çok avantajlı bir kimyasaldır [4]. Ayrıca karbondioksitten uygun katalitik yöntemler ile elde edilebilmektedir. Dolayısıyla formik asidin ara ürün gibi davranmasıyla CO2'den H2 eldesi döngüsü söz konusu olabilmektedir. Formik asidin ağırlıkça sadece %4.4 H2 içermesine rağmen enerji yoğunluğu değeri doğalgazın yaklaşık 3 katıdır [5].

Formik asit hidrojene dönüşürken iki farklı reaksiyon izler. Birincisi formik asidin dehidrojenasyonu ikincisi ise dehidrasyonu [6]. Yan ürün olarak karbonmonoksit oluşturan dehidrasyon reaksiyonu istenmemektedir. Geliştirmiş olduğumuz bu yeni nesil nanokatalizör yalnızca formik asidin dihidrojenasyonu reaksiyonuna seçicidir.

Yöntem

Çalışma kapsamında formik asidin dehidrojenasyonu için sentezlenecek kompozit fotokatalizörün destek materyali olarak seryum ve titanyum bazlı mikroküreler seçilmiştir. Bu mikroküreler, eş-boyutlu gözenekli formda 4 mikron çap boyutunda "Çok basamaklı hidrotermal yöntem" ile üretilmiştir.

Destek materyali üzerinde amin grubu oluşturulması amacıyla her iki mikroküre formu APTES (3-aminopropiltrimetoksisilan) ile fonksiyonelleştirilmiş, katalizörün aktif bölgesini oluşturan Au ve Pd soy metalleri yapıya yüzeyde çöktürme (in-situ precipitation) metodu ile 3-4 nm nanopartikül formunda immobilize edilmiştir.

Üretilen katalizör ile formik asitin dehidrojenasyonu yoluyla fotokatalitik yöntemle H2 üretim reaksiyonu, kuvars reaktör içinde katalizör, su, formik asit ve sodyum format varlığında UV veya görünür ışık altında gerçekleştirilmiştir. Reaktörde oluşan hidrojen, ters çevrilmiş ve içi sıvı dolu bir mezüre aktarılarak zamana karşı volumetrik yöntemle tayin edilmiştir. Reaksiyonda kullanılan katalizörün miktarı veya Au Pd yükleme oranları vb. parametreler değiştirilerek hem ultraviyole hem de görünür bölgedeki katalitik performansının değişimi taranmıştır.

Katalizör performasının değerlendirilmesi için en önemli kriterlerinden biri tekrar kullanılabilme özelliğidir. Çalışmada sentezlenen fotokatalizörün bu özelliğini ortaya koyabilmek için aynı katalizör ile arka arkaya seri deneyler yapılmış her bir döngüde H2 üretim davranışı izlenmiş ve bu değerlerden yola çıkarak katalizörün tekrar kullanılabilme özelliği ortaya konulmak istenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında geliştirilen nano katalizörlerin (PdAu@TiO2 ve PdAu@CeO2) hem UV bölgede hem de görünür ışık altında yeşil hidrojen yeteneğinin olduğu görülmektedir. Her iki katalizörde de kantitatif formik asit dönüşümüne karşılık gelen hidrojen üretim verimleri elde edilmiştir.

PdAu@TiO_2 ve PdAu@CeO_2 katalizörler kullanılarak elde edilen TOF değerleri sırasıyla 2516 h^{-1} ve 1586 h^{-1} olarak bulundu. Mikroküreler, ilk kez oda sıcaklığında görünür ve UV ışığıyla çalışan FA dehidrojenasyonları için yeni fotokatalizörler olarak denendi. Fotokatalitik FA dehidrojenasyon çalışmalarında, görünür ışık varlığında FA dehidrojenasyonunda PdAu@TiO_2 mikroküreleri ile en yüksek TOF ve en yüksek birinci dereceden görünür oran sabiti sırasıyla 1427 h^{-1} ve 0.187 min^{-1} olarak elde edildi. 24ºC'de görünür ve UV ışıklı FA dehidrojenasyonları için bulunan PdAu@TiO_2 mikrokürelerinin TOF değerleri, aynı katalizör ile aynı sıcaklıkta ışık kullanılmadan FA dehidrojenasyonu için hesaplanan değere göre sırasıyla 1.80 ve 1.32 kat daha yüksek görülmektedir. Benzer şekilde, 24ºC'de görünür ve UV ışık altında gerçekleştirilen FA dehidrojeasyonu için PdAu@CeO_2 mikrokürelerinde 2.52 ve 2.06 kat daha yüksek TOF değerleri de bulundu. 24ºC'de görünür veya UV ışıklı FA dehidrojenasyonlarında test edilen her iki fotokatalizör arasında en iyi fotokatalitik performans, görünür ışık altında PdAu@TiO_2 mikroküreler ile elde edildi. Sonuçlar, PdAu@TiO_2 ve PdAu@CeO_2 mikrokürelerinin, FA'nın oda sıcaklığında fotokatalitik dehidrojenasyonu yoluyla hidrojen üretimi için umut verici yeni fotokatalizörler olduğunu açıkça göstermektedir. Özellikle PdAu@TiO_2 mikroküreleri, görünür ışıkla çalışan FA dehidrojenasyonu için umut verici bir fotokatalizör olarak öne çıkmış oldu.

Sentezlenen seryum ve titanyum bazlı katalizörlerin özgül yüzey alanları, ortalama gözenek boyutları ve gözenek boy dağılımları Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Ölçüm Cihazı yardımıyla ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile ortaya konulmuştur. Buna göre seryum bazlı katalizörler için 10 ila 100 nanometre aralığında bir gözenek boyut dağılımından söz etmek mümkündür. Ortalama gözenek boyutu ise 20 nm civarındadır. Benzer bir aralıkta titanyum bazlı katalizörler için de benzer bir gözenek boyutu dağılımı görülmüş ortalama gözenek boyutu 50 nm olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen nanokatalizörlerin ortalama boyut ve boy dağılımı taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla belirlenmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinde katalizörlerin gözenekli yapıya sahip olduğu, monodispers ve yaklaşık 4 mikron çap değerine sahip olduğu görülmüştür.

X-ışınları kırınım spektroskopisi ile yapılan çalışmada seryum dioksit bazlı katalizörün seryum dioksite özgü spesifik kristal fazlar gözlemlenmiştir. Titanyum dioksit için yapılan XRD çalışmasında da titanyum dioksite özgü anataz ve rutil fazlarını içeren pikler gözlenmiştir.

Yapılan bu çalışma ile formik asidin yüksek verimle hidrojene dönüşümü için yeni nesil 2 farklı formda fotokatalitik nanokatalizör tasarlanmış oldu Bu çalışmanın literatüre önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalizör, yeşil hidrojen, Formik asidin dehidrojenasyonu, hidrojen üretimi, Pd nanopartiküller, Au nanopartiküller

Kaynakça

[1] Ramanathan, V., & Feng, Y. (2009). Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. Atmospheric environment, 43(1), 37-50.

[2] Krauter, S., & Rüther, R. (2004). Considerations for the calculation of greenhouse gas reduction by photovoltaic solar energy. Renewable energy, 29(3), 345-355.

[3] Park, S., Vohs, J. M., & Gorte, R. J. (2000). Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. Nature, 404(6775), 265-267.

[4] Johnson, T. C., Morris, D. J., & Wills, M. (2010). Hydrogen generation from formic acid and alcohols using homogeneous catalysts. Chemical Society Reviews, 39(1), 81-88.

[5] Liu, J., Lan, L., Liu, X., Yang, X., & Wu, X. (2021). Facile synthesis of agglomerated Ag–Pd bimetallic dendrites with performance for hydrogen generation from formic acid. International Journal of Hydrogen Energy, 46(9), 6395-6403.

[6] Liu, J., Lan, L., Liu, X., Yang, X., & Wu, X. (2021). Facile synthesis of agglomerated Ag–Pd bimetallic dendrites with performance for hydrogen generation from formic acid. International Journal of Hydrogen Energy, 46(9), 6395-6403.

DİELEKTRİK BARİYER DEŞARJ (DBD) PLAZMA İŞLEMİ UYGULANMIŞ GIDA AMBALAJLARININ YAPISAL, MEKANİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Huriye Ceren Kurçin [1,*], Gurbuz Gunes [2] & F. Seniha Güner [1]

[1] Kimya Mühendisliği İstanbul Teknik Üniversitesi
[2] Gıda Mühendisliği İstanbul Teknik Üniversitesi
kurcin@itu.edu.tr

Özet

Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), çift eksenli odaklı polipropilen (bOPP) ve polietilen tereftalat (PET) uygun maliyet, hafiflik ve yüksek kimyasal direnç gibi olumlu özelliklerinden dolayı gıda endüstrisindeki uygulamalar için yaygın olarak kullanılan polimerlerdendir [1]. Bununla birlikte, düşük yüzey enerjileri nedeniyle yapışma özellikleri zayıftır. Yüzeyin enerjisi yüzey aktivasyonu ile artırabilir, bu sayede polimerin ana özelliklerini değiştirilmeden basılabilirlik ve boyanabilirlik özellikleri iyileştirilebilir [2]. Bu motivasyonla bu çalışmada LDPE, bOPP ve PET filmlere atmosferik dielektrik bariyer deşarj (DBD) plazma işlemi yapılmıştır. Plazma işlemi uygulanmış filmleri ıslanabilirlik özelikleri gonyometre ile temas açıları ölçülerek belirlenmiştir. Filmlerin yapısal, termal ve mekanik özellikleri fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), x-ışını difraktometresi (XRD) ve çekme cihazı (texture analyser) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca filmlerin su buharı ve oksijen geçirgenliği gibi bariyer özellikleri de incelenmiştir. İstatistiksel analizler Minitab16 tek yollu ANOVA ile yapılmıştır. Plazma işleminin ardından LDPE filmlerin temas açısı değeri 91.2°'den 52.3°'ye, bOPP filmlerin 101,3°'den 53,1°'e ve PET filmlerin ise 81.7°'den 35.6°'ye düşmüştür. FTIR ve XPS analizi sonucundan temas açısındaki düşüşün fonksiyonel grup oluşumundan kaynaklandığı gösterilmiştir.

Problem Durumu

Gıda ambalajı, gıda endüstrisinin önemli bir parçasıdır. Gıda ürünlerinin kalite ve güvenliğinin korunmasında ve tüketicilere kolaylık sağlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Gıda ambalajı, plastik, kağıt, cam ve metal dahil olmak üzere çeşitli biçimlerde olabilir ve gıdayı kontaminasyondan korumak, raf ömrünü uzatmak ve ürünün görsel çekiciliğini artırmak gibi farklı ihtiyaçları karşılamak için tasarlanabilir. Gıda ambalajı, işlevsel amaçlarına ek olarak, besin içeriği, içerikleri ve pişirme talimatları gibi ürünle ilgili bilgileri iletmek amacıyla kullanılabileceği için bir pazarlama aracı olarak da hizmet eder. Genel olarak gıda ambalajı, gıda endüstrisinin ayrılmaz bir parçasıdır ve tüketicilerin değişen ihtiyaç ve tercihlerini karşılamak için gelişmeye devam etmektedir. Bu nedenle, gıda ambalajları üzerinde çeşitli yöntemlerle işlemler yapılmaktadır. Gıda ambalajlarının yüzey işlemleri, hem estetik açıdan çekici bir görünüm sunmak hem de gıda ürünlerinin kalitesini ve tazeliğini korumak amacıyla gerçekleştirilmektedir [3]. Gıda ambalajlarına uygulanan yüzey modifikasyonları, ambalaj

malzemelerinin performansını ve işlevselliğini geliştirme potansiyeli nedeniyle son yıllarda giderek daha önemli hale gelmiştir. Bu modifikasyonlar fiziksel, kimyasal veya biyolojik nitelikte olabilir ve mekanik dayanıklılık, bariyer özellikleri ve antimikrobiyal aktivite gibi özellikleri geliştirmek için kullanılabilir. Fiziksel modifikasyonlar, ucuz olmaları ve gıda ambalajında kimyasal kalıntı bırakmamaları nedeniyle tercih edilen yüzey işlemleridir. Alev ve korona işlemleri, UV, gama, elektron ışını ışınlamaları, iyon ışını, plazma ve lazer işlemleri gibi teknikler, fiziksel yüzey modifikasyonu için kullanılan yöntemler arasındadır [4]. Plazma, alev ve korona boşaltma prosesleri, ambalaj sektöründe en yaygın olarak kullanılan işlemlerdir, çünkü diğer yöntemlere göre daha ekonomiktirler. Bu teknikler, malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirerek istenen sonuçları elde etmeyi sağlar. Bu çalışmada da DBD plazma işleminin gıda ambalajlarının yapısal, morfolojik, termal, mekanik ve bariyer özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir.

Yöntem

LDPE, bOPP, ve PET filmlere DBD plazma işlemi uygulanmıştır. Plazmanın voltajı, üst elektrotla film yüzeyi arasındaki mesafe ve işlem süresinin film özelliklerine etkisi incelenmiştir. Üç faktörlü iki seviyeli tam faktöriyel deney tasarımıyla parametrelerin etkileşimi araştırılmıştır. İşlem süresinin üst sınırı, filmde deformasyonun başladığı süre olarak belirlenmiştir. Voltaj yüzdesi için alt sınır ve elektrotlar arası mesafe için üst sınır, plazma deşarjında saçılma olmaması göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Voltaj yüzdesi %40 ve %100 arasında, elektrotlar arası mesafe ise 3 mm ve 6 mm olarak ayarlanmıştır. LDPE film için işlem süresi üst sınırı 0,4 s iken, bOPP ve PET film için 10 s olarak belirlenmiştir. Plazma işlemi uygulanmış filmleri ıslanabilirlik özelikleri gonyometre ile temas açıları ölçülerek belirlenmiştir. Filmlerin yapısal, termal ve mekanik özellikleri FTIR, XPS SEM, AFM, DSC, XRD ve çekme cihazı (texture analyser) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca filmlerin su buharı ve oksijen geçirgenliği gibi bariyer özellikleri de incelenmiştir. Bunun yanında ambalaj malzemelerinden gıdaya geçebilecek potansiyel bileşenlerinin tespit edilmesi ve gıda güvenliğinin sağlanması amacıyla migrasyon testleri uygulanmıştır. İstatistiksel analizler ise Minitab16 tek yollu ANOVA ile yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yüzey enerjisi analizi sonucunda filmlerin yüzey enerjilerinin plazma işlemi ile önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. LDPE film için plazma öncesi temas açısı 91,2° iken, plazma sonrasında 54,9°'ye düşmüştür. Benzer şekilde, bOPP film için plazma öncesi temas açısı 101,3° iken, plazma sonrasında 53,1°'ye düşmüştür. PET filmde ise plazma öncesi temas açısı 81,7° iken, plazma sonrasında 35,6°'ye düşmüştür. LDPE filmde tüm parametrelerin temas açısı üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark oluşturduğu, bOPP ve PET filmlerde ise gerilim yüzdesi ve işlem süresinin etkili parametreler olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Bu farklılıkların plazma işlemi ile film yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı düşünülmüş ve FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizi sonucunda bOPP filmin yüzeyinde karbonil gruplarının oluştuğu gözlemlenmiş ancak LDPE ve PET film için kesin bir sonuca ulaşılamamıştır. Daha kesin ve ayrıntılı sonuçlar için XPS analizi yapılmıştır. XPS analizi sonucunda plazma işlemi sonrası LDPE ve bOPP filmlerde C=O ve COOH bağlarının oluştuğu, PET filmde ise oksijen içeren fonksiyonel grupların arttığı belirlenmiştir [5]–[7]. Bu sonuçlar, plazma

işleminin film yüzeyinde başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Filmlerin morfolojik özellikleri SEM ve AFM kullanılarak incelenmiştir. SEM ve AFM analizi sonucunda plazma sonrası bOPP ve PET filmlerin yüzeylerinin pürüzlü hale geldiği görülmüştür ($p<0,05$). Ancak LDPE filmin yüzeyi plazma işleminden sonra etkilenmemiştir ($p>0,05$). Filmlerin termal ve mekanik özellikleri DSC ve çekme cihazı kullanılarak incelenmiştir. Plazma işleminden sonra LDPE filmin kristalinitesinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir ($p>0,05$). Ancak, bOPP ve PET filmin kristalinitesi sırasıyla süre ve voltaj arttıkça azalmıştır ($p<0,05$). Filmlerin mekanik özellikleri ise plazma işleminden etkilenmemiştir ($p>0,05$). Filmlerin su buharı geçirgenlik oranları incelendiğinde LDPE ve bOPP filmlerin su buharı geçirgenlik oranlarının işlem süresi arttıkça arttığı gözlenmiştir. PET film için voltaj artışı ile su buharı geçirgenlik oranının arttığı belirlenmiştir. Bu artışların nedeni plazma işlemi ile film yüzeyinde oluşan hidrofilik gruplardır. Bu gruplar su buharının filmden daha kolay geçmesini sağlar ve geçirgenlik oranını arttırır. Ancak plazma işleminin filmlerin oksijen geçirgenlik oranlarında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yaratmadığı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışma LDPE, bOPP ve PET filmlerin dielektrik bariyer deşarj plazmasının etkisini çeşitli özellikler açısından incelemiş ve plazma parametrelerinin bu filmlerin özelliklerinde değişikliklere neden olduğunu göstermiştir. Plazma işlemi filmin yüzey özelliklerini değiştirirken mekanik ve termal gibi yığın özelliklerini olumsuz yönde etkilememiştir.

Anahtar Kelimeler: gıda ambalajı, polietilen, polietilen tereftalat, polipropilen, soğuk plazma

Kaynakça

[1] S. K. Pankaj and S. Thomas, *Cold Plasma Applications in Food Packaging*. Elsevier Inc., 2016.

[2] L. Carrino, G. Moroni, and W. Polini, "Cold plasma treatment of polypropylene surface: A study on wettability and adhesion," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 121, no. 2–3, pp. 373–382, 2002, doi: 10.1016/S0924-0136(01)01221-3.

[3] O. G. Piringer and A. L. Baner, *Plastic Packaging Materials for Food-Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance, and Legislation*. 2000.

[4] M. Ozdemir, C. U. Yurteri, and H. Sadikoglu, "Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 39, no. 5, pp. 457–477, 1999, doi: 10.1080/10408699991279240.

[5] N. De Geyter *et al.*, "DBD treatment of polyethylene terephthalate: Atmospheric versus medium pressure treatment," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 13, pp. 3000–3010, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.11.001.

[6] K. Navaneetha Pandiyaraj *et al.*, "Effect of cold atmospheric pressure plasma gas composition on the surface and cyto-compatible properties of low density polyethylene (LDPE) films," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 7, pp. 784–792, 2016, doi: 10.1016/j.cap.2016.04.014.

[7] M. C. Ramkumar *et al.*, "Evaluation of mechanism of cold atmospheric pressure plasma assisted polymerization of acrylic acid on low density polyethylene (LDPE) film surfaces: Influence of various gaseous plasma pretreatment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 439, pp. 991–998, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.096.

YENİ NESİL EPOKSİ REÇİNELİ KARBON FİBER TAKVİYELİ KOMPOZİT MALZEMELERDE KÜRLENME DERECESİNİN MALZEMELERİN MEKANİK PERFORMANSINA ETKİSİ

Ayça Özkan Keleş

Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
ayca9029@gmail.com

Özet

Son yıllarda gelişen teknolojiyle birlikte kimya sektöründen sağlık sektörüne, enerji sektöründen spor sektörüne, inşaat sektöründen havacılık ve uzay sektörüne kadar her alanda kompozit malzeme kullanımı her geçen gün artmaktadır [1]. Ülkemizin bulunduğu jeopolitik konum sebebiyle savunma sanayiinin gelişmesine olan ihtiyaç artış göstermekte ve sivil ve askeri hava araçlarının üretimini elzem kılmaktadır. Kompozit malzemelerin yüksek mukavemet, yüksek rijitlik, ısıl dayanım, korozyona karşı direnç ve düşük ağırlık gibi avantajları sebebiyle hava araçlarında kullanımı giderek artmaktadır [1]. Bu çalışmada havacılık sektöründe kullanılan yeni nesil epoksi reçineli karbon fiber takviyeli prepreg kompozit malzemelerin kürlenme derecesinin yapışma performansına etkisi araştırılmaktadır. Bu amaçla yüksek ve düşük irtifada hizmet verecek hava araçlarında kullanılan iki farklı servis sıcaklığına sahip iki adet malzeme kullanılmıştır. Bu malzemelerin farklı sıcaklıklarda ve aynı sürede otoklavda kürlenmeleri sağlanmış ve daha sonra kürlenme miktarlarının tespit edilmesi için testler yapılmıştır. Kürlenme miktarlarıyla malzemelerin bir arada yapışma performansını değerlendirebilmek amacıyla mekanik mukavemet testleri olan kayma testleri ve kırılma tokluğu testleri gerçekleştirilmiştir. Malzemeler belirli sıcaklık üzerinde kürlendiklerinde yapışma performansında mekanik testler sonucunda düşüş gözlemlenmiştir. Bu da iki farklı malzeme için belirlenen iki farklı sıcaklığın üzerinde kürlenecek parçalarda yapıştırıcı ile yapışma gereksinimi doğurmaktadır.

Problem Durumu

Yeni nesil epoksi reçineli karbon fiber takviyeli prepreg malzemeler sağladıkları mekanik mukavemet sebebiyle hava araçlarında kullanımı yaygınlaşmıştır [8]. Bu malzemeler ihtiyaca uygun tasarımlarda üretilerek çeşit yüklere maruz kalmaktadır. Bulundukları bölgedeki tasarıma uygun şekilde üretilen bu malzemelerin yapışma performansı malzemelerin kürlenme derecesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Belirli bir kürlenme derecesinin üzerinde kürlenen parçaların yapıştırıcı ile yapıştırılması gerekmektedir. Buradaki problem bu kürlenme derecesinin doğru saptanmasıdır çünkü belirlenecek bu kürlenme sınır noktası aşıldığında parça artık doğru yapışma performansı göstermeyerek yapısal olarak gerekli mukavemeti göstermeyecektir. Parçanın gerekli dayanım isterini sağlaması için kullanılacak yapıştırıcı malzeme ihtiyacı ise hem malzeme maliyetini hem de üretimde kullanılacak enerji ihtiyacını artıracaktır. Ayrıca ek olarak uygulanacak işlem ek işçilik ihtiyacı doğuracaktır. Bu amaçla malzemelerin hem gerekli dayanımı göstermesi ve uygulanacak yüke dayanması hem de ek maliyetlerden kaçınılması için bu kürlenme sınırının belirlenmesi büyük önem

taşımaktadır. Bu çalışmada sistematik olarak belirlenen sıcaklık aralıklarında iki farklı malzemenin kürlenme dereceleri ve bu derecelere karşılık gelen mekanik mukavemet değerleri saptanmıştır.

Yöntem

Öncelikle havacılık sektöründe sıklıkla kullanılan karbon elyaf takviyeli prepreg malzemeler yüksek maliyetli yeni nesil malzemelerdir [2]. Bu malzemelerin yaygınlaşması bu alandaki çalışmaları artırmaktadır. Havacılık sanayiinde yapılan araştırmada bu alanda yapılacak çalışmalara ihtiyaç olduğunu göstermiştir. Tespit edilen bu ihtiyaca yönelerek çalışma planı yapılmış ve düşük ve yüksek irtifada hizmet verecek hava araçlarında kullanılacak iki farklı servis sıcaklığına sahip iki farklı malzeme kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırmalarında öncelikle iki farklı malzemede belirlenen sıcaklıklar için kürlenme derecesinin tayini yapılması gerekmektedir. Bu tayin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı ile prepreg kompozit malzeme içerisinde bulunan reçinenin kürlenme miktarına bakılarak yapılmaktadır [3]. Kürlenme dereceleri tespit edilen malzemelerin mukavemet değerlerinin saptanması amacıyla mekanik testler yapılacaktır. Literatürde karbon elyaf takviyeli reçine matrisli prepreg malzemelerin birbiriyle tutunma performansı kırılma tokluğu testleri (GIC-Fracture toughness) ve kayma testleri (Lap Shear) ile tespit edilmiştir [3]. Bu amaçla mekanik testler gerçekleştirilerek kürlenme derecesiyle arasındaki ilişki tespit edilmiştir. Belirlenen limit sıcaklık değerleri malzemelerin yapıştırıcı ihtiyacı olmadan mekanik dayanımında değişiklik olmaksızın çalışacağı sıcaklıklar olarak tespit edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan literatür araştırmalarında öncelikle iki farklı malzemede belirlenen sıcaklıklar için kürlenme derecesinin tayininin yapılması gerekmektedir. İki malzemenin de servis sıcaklığı farklı olduğu için sıcaklık taramaları farklı sıcaklık aralığında ve aynı miktarda sıcaklık artışıyla gerçekleştirilmiştir. Bu tayin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı ile prepreg kompozit malzeme içerisinde bulunan reçinenin kürlenme miktarına bakılarak yapılmaktadır ve referans olarak malzemenin tamamen kürlenmesi için gerekli enerji referans alınmıştır. Sıcaklık artışı ile birlikte malzemedeki reçinenin kürlenme miktarının da artması beklenmektedir [3]. Bu artışın lineer, logaritmik ya da üssel bir artış gösterip göstermeyeceği sıcaklıkla kürlenme miktarı arasındaki ilişkinin kurularak çizilen grafikler ile tespit edilmiştir. Kürlenme dereceleri tespit edilen malzemelerin mukavemet değerlerinin saptanması amacıyla mekanik testler yapılacaktır. Yapılan araştırmalarda kür oranı düşük malzemelerin mukavemet ve rijitlik değerleri oldukça düşüktür. Bununla birlikte yüksek kür oranı da malzeme içerisinde bulunan reçinenin yanmasına sebep olacak, malzemenin özelliklerinin tersinmez şekilde yitirmesine neden olacak ve bu da malzemenin dayanım özelliklerini oldukça düşürecektir. Literatürde karbon elyaf takviyeli reçine matrisli prepreg malzemelerin birbiriyle tutunma performansı kırılma tokluğu testleri (GIC-Fracture toughness) ve kayma testleri (Lap Shear) ile tespit edilmiştir. Bu testler katmanlar arasındaki tutunmanın yeterli olup olmadığını tespit edebilmek için kullanılmaktadır [5]. Polimerler eğer yeterli sıcaklık koşullarında kürlenmez ise polimer zincirleri kurulmayarak katmanlar birarada tutunamayacaktır. Bu amaçla mekanik testler gerçekleştirilerek kürlenme derecesiyle mukavemet ve tutunma arasındaki ilişki tespit edilmiştir. Belirlenen limit sıcaklık değerleri

malzemelerin yapıştırıcı ihtiyacı olmadan mekanik dayanımında değişiklik olmaksızın çalışacağı sıcaklıklar olarak tespit edilmiştir. Yapıştırıcı kullanılmadan birlikte kürlenme prosesiyle kürlenen malzemeler için optimum sıcaklıklar belirlenerek yüksek ve düşük irtifada hizmet veren yeni nesil kompozit malzemelerin bu sıcaklıklarda mukavemet değerlerinin literatüre kazandırılması hedeflenmiştir. Çalışmalar sonucunda iki farklı servis sıcaklığına sahip malzeme için servis sıcaklığına paralel olarak optimum iki sıcaklık belirlenmiştir. Bu sıcaklıkların üstüne çıkıldığında yapılan test sonuçları gösteriyor ki malzeme mekanik olarak dayanımını yitirecek ve hava aracının kullanımını sınırlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: kompozit, polimer, epoksi, kürlenme, DOC, yapışma, malzeme, mukavemet

Kaynakça

[1] Erden, S., Ho K., (2017). *Fiber Technology for Fiber Reinforced Composites*, 51.

[2] *Composite Materials Handbook–17(CMH-17), (2012). Polymer Matrix Composites:Materıals Usage, Design, and Analysis.*

[3] *Composite Materials Handbook–17(CMH-17), (2012). Polymer Matrix Composites: Guidelines for Characterization of Structural Materials.*

[4] Mekdikhani, M., Gorbatikh, L., Verpoest, I. And Lomov, S.V. (2019). Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance. *Journal of Composite Materials,* 1579-1669.

[5] Chen, C., Poursartip, A., Fernlund, G. (2020, May). Cure-dependent microstructures and their effect on elastic properties of interlayer toughened thermoset composites. *Composites Science and Technology.*

[6] Koushyar, H., Soltani, S. A., Minaie, B. And Violette, M. (2011). Effects of variation in autoclave pressure, temperature, and vacuum-application time on porosity and mechanical properties of a carbon fiber/epoxy composite. *Journal of Composite Materials,* 1985-2004.

[7] Matthews, F.L. and Rawlings, R.D. (1994). Composite Materials: Engineering and Science.

[8] Hull, D. and Clyne, T.W. (1996). An Introduction to Composite Materials, Cambridge University Press.

AGARİCUS BİSPORUS'TAN ELDE EDİLEN KİTOSANIN AKTİF PAKETLEME YÖNTEMLERİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN SAĞLIK ÜZERİNE ETKİLERİNİN D. MELONAGASTER ÜZERİNDE GÖZLEMLENMESİ

Ömer Tapan [1,*], Berk Can [1], Yeşim Müge Şahin [2], Erdi Buluş [3], Kibar Aras [4] & Salih Asker [3]

[1] Moleküler Biyoloji ve Genetik Istanbul Arel Üniversitesi
[2] Biyomedikal Mühendisliği Istanbul Arel Üniversitesi
[3] Arelpotkam Istanbul Arel Üniversitesi
[4] Fizikselkimya Istanbul Arel Üniversitesi
omertpn22@gmail.com

Özet

Lojistikteki gıda bozulmalarının engellenmesi sağlanarak gıda israfının azalması söz konusudur. Gelişmekte olan teknolojiler kapsamında paketleme sistemlerinde önemli atımlar gerçekleştirilmiştir. Bu atımlardan biri olan aktif paketleme sistemleri sayesinde gıda lojistiğinde kolaylıklar ve raf ömründe artışlar sağlanmıştır. Bu bağlamda geliştirilen aktif paketleme yöntemi umut vaat eden bir çalışma olarak karşımıza çıkmaktadır. Aktif paketleme yönteminde bulunan aktif katman, zamanla besine antimikrobiyal nano parçacık salınımı yapmakta, böylelikle besinin yüzeyinde oluşan mikropları öldürerek, ürünün raf ömrünü uzatmaktadır.

Hedef çalışmamız kapsamında;

- Agaricus bisporus'tan (kültür mantarı) kitin maddesi elde edilmesi,
- Kitin maddesinden kitosan eldesi,
- Ekibimiz tarafından geliştirilen hava, elektrik ve eritme sistemli modüler elektrohidrodinamik atomizasyon (EHDA) tekniği ile elde edilecek kitosan ve kitosan/cistus çekirdek-kabuk etkileşimli nanoparçacıklarının üretilmesi,
- Kitosan biyopolimeri, cistus, kitosan ve kitosan/cistus çekirdek-kabuk etkileşimli nanoparçacıklarının morfolojik (Alan Emisyon Tabancalı Taramalı Elektron Mikroskobu (FEGSEM), yapısal (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) ve termal (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termalgravimetrik Analiz (TGA)) karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesi,
- Kitosan biyopolimeri, cistus, kitosan ve kitosan/cistus çekirdek-kabuk etkileşimli nanoparçacıklarının aktif paketleme yöntemlerinde kullanılabilirliğinin sağlık üzerinde etkisini Drosophila melanogaster (meyve sinekleri) üzerinde gözlemlenmesi amaçlanmaktadır.

Problem Durumu

Birleşmiş Milletlere üye ülkelerin 2030 yılına kadar ulaşmayı hedeflediği sürdürülebilir kalkınma hedefleri, evrensel bir eylem çağrısıdır. Bu hedeflerden ikincisi olan "Açlığa Son", başta çocuklar olmak

üzere tüm insanların yeterli ve nitelikli besine ulaşmalarını hedeflemektedir. Birleşmiş Milletler Dünya Gıda ve Tarım Örgütü tarafından yayınlanan rapora göre, her yıl insan nüfusuna iki kat yetecek kadar gıda üretilmektedir. Dünya üzerinde üretilen bu besinlerin yarısından fazlası lojistikte israf olmakta ve gıdaların raf ömrünü uzatacak yenilikçi çalışmalara ihtiyaç giderek artmaktadır.

Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri'nin ikinci amacı olan Açlığa Son özelinde büyük bir gıda kriziyle karşı karşıya olunduğu Birleşmiş Milletler'e bağlı çeşitli kurumlar tarafından saptanmıştır. Dünya üzerinde yaşayan insan popülasyonunu 2 kat kadar doyurabilecek besin her yıl üretilmektedir. Bu besinin yarısından fazlası lojistik sırasında bozularak ziyan olmaktadır [1-5]**.** Bu bozulmaların önüne geçilerek nitelikli gıdayı insanlara ulaştırma ihtiyacı doğmuştur. Deniz kabukları atıklarından elde edilen kitin kaynağının, temininde sezonluk kısıtlamaların olması, kabukların yapılarındaki proteinlerden kaynaklanan alerji gibi risklerin bulunması sebebiyle çalışmamızda Agaricus bisporus'a yönelinmiştir.

Yöntem

Agaricus bisporus'tan Kitin Elde Edilmesi

Agaricus bisporus mantarları temin edilecek ve vakum etüvünde 55°C de kurutularak toz haline getirilecektir. Toz mantarlara sodyum hidroksit çözeltisi (NaOH) ile alkalin işlemlere uygulanarak ve proteinin giderilmesi için deproteinizasyon işlemleri için önceden ayarlanan değerler uygulanacaktır. Farklı paremetreler (sıcaklık, konsantrasyon, zaman) neticesinde kitin maddesi elde edilecektir [1-3].

Kitinden Kitosan Eldesi

Kurutma işlemine tabi tutulacak kitin maddesinden deasetilasyon işlemi için NaOH çözeltisi ile 100°C, 750 rpm'de 6 saat boyunca ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile karıştırılacaktır.

Kitin filtre edildikten sonra NaOH çözeltisine eklenecek ve 150 °C'de 750 rpm'de 3 saat karışım sağlanacaktır. Karışımın pH'ı yaklaşık 7 olana kadar saf su ile yıkanacak, 45 µm'lik filtreden geçirilerek filtre edilecek ve 50°C'de kurtulacaktır. Böylelikle kitosan biyopolimeri elde edilecektir.

Drosophila melanogaster besiyeri hazırlanılması

D. melanogaster bir meyve sineğidir. Yaşam döngüleri embriyo, larva, pupa ve adult olmak üzere 4 farklı evreden oluşur. Bu evreler sırasında D. melanogaster'ın hayatını devam ettirebilmesi için bir besi ortamına ihtiyaç duymaktadır.

Deney Gruplarının Gözlemlenilmesi

Aşağıda yazıldığı üzere 8 farklı besi kültürünün hazırlanmasıyla birlikte yabani tip D. Melanogaster'lar (bir türün doğada meydana geldiği şekliyle tipik formunun fenotipidir) besi ortamlarına

yerleştirilecektir. 24 saatlik aralıklarla besi kültürleri gözlemlenerek meyve sineklerinin yaşam döngüleri kontrol edilecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Hedef çalışmamız kapsamında antimikrobiyal etkisi literatürce çok yüksek çıkan mantardan kitin eldesi ve kitinden kitosana çevrilmesi ile elde edilecek kitosan biyopolimeri, antimikrobiyal ve antiviral etkisi bilinen cistus, YERLİ ve MİLLİ cihaz geliştirmiş olan ekibimiz tarafından elektrohidrodinamik atomizasyon tekniği (EHDA) ile çekirdek-kabuk etkileşimli nanoparçacık eldesi gerçekleştirilecektir. A. bisporus'tan elde edilecek kitosanın insan sağlığı üzerinde etkisini anlamlandırabilmek adına 4 farklı bileşen ile "6 kez nobel ödülü alan bir model organizma olan D. Melanogaster" üzerinde denenmesiyle aktif paketleme yöntemlerinde kullanılabilirliğinin sağlık üzerinde etkisi araştırılacaktır. D. melonagaster üzerindeki etkilerinin nesiller arası farklılaşmaları ve morfolojilerindeki değişimler araştırılacaktır. Bu bağlamda yeni araştırmacı yetiştirmesi, lisans bitirme tezi çalışmalarının oluşumunu desteklemektedir. Ekibimiz bu çalışmada detaylı bir araştırma çalışması yürüterek gıda israfını engelleyici Vizyon 2023 hedeflerimize yaklaştırıcı katma değeri yüksek dışa bağımlılığa son dedirtecek nitelikte bir çalışma sürdüreceklerdir.

Agaricus bisporus'tan elde edilen kitinin deastile edilerek kitosana çevirilmesi, elde edilen bu kitosanın nanopartikül haline getirilerek aktif paketleme sistemlerinde kullanılmasının sağlık üzerine nesiller boyunca etkisinin ve gıdanın raf ömrüne yapacağı katkının araştırılması amaçlanmaktadır. Çalışmamız kapsamında Dünya gıda lojistik soruna çözüm geliştirilmesi hedeflenmektedir.

Çalışmamızın ana hedefleri olarak;

-Türkiye'de Antalya, Muğla ve Konya bölgelerinde bolca üretilen Agaricus bisporus'tan kitin üretiminin sağlanması (üretilen kitinin yapısal doğrulanmasının FTIR ile karakterize edilmesi),

-Üretilecek kitinden deastilasyon ile kitosan eldesi (kitosanın yapısal doğrulanmasının FTIR ile karakterize edilmesi),

-Kitosanın, aktif paketleme sisteminde kullanılacak antimikrobiyal nanoparçacık olarak üretimi ve istenmeyen mikroorganizmalar ile etkileşimini artırılması (Elektron mikroskobu ile boyutları 0-300nm ölçümlenmesi),

-D. Melonagaster üzerinde yürütülen deneyler kapsamında verilen kitosanın besin korunumuna olan etkisininin araştırılması,(optik mikroskopla besinler üzerinde bir mikroorganizmanın oluşmadığının gözlemlenmesi),

-Nanokitosanın D. melonagaster üzerinde sağlığa olan etkisinin nesiller boyunca gözlemlenmesi. (Optik mikroskop ve elektron mikroskobunda detaylı morfolojik çalışmalarının yapılması) yer almaktadır.

Anahtar Kelimeler: Agaricus bisporus, kitosan, nanopartikül, antimikrobiyal, D. melonagaster

Kaynakça

1. Kurbanoglu, E. B., Algur, O. F., & Zulkadir, A. (2004). Submerged production of edible mushroomAgaricus bisporus mycelium in ram horn hydrolysate. *Industrial Crops and Products*, *19*(3), 225-230.
2. Narasimha, G., Praveen, B., Mallikarjuna, K., & DEVA, P. R. B. (2011). Mushrooms (Agaricus bisporus) mediated biosynthesis of sliver nanoparticles, characterization and their antimicrobial activity.
3. Sriramulu, M., Shanmugam, S., & Ponnusamy, V. K. (2020). Agaricus bisporus mediated biosynthesis of copper nanoparticles and its biological effects: An in-vitro study. *Colloid and Interface Science Communications*, *35*, 100254.
4. Dhanasekaran, D., Latha, S., Saha, S., Thajuddin, N., & Panneerselvam, A. (2013). Extracellular biosynthesis, characterisation and in-vitro antibacterial potential of silver nanoparticles using Agaricus bisporus. *Journal of Experimental Nanoscience*, *8*(4), 579-588.
5. Ghasemi-Varnamkhasti, M., Mohammad-Razdari, A., Yoosefian, S. H., & Izadi, Z. (2018). Effects of the combination of gamma irradiation and Ag nanoparticles polyethylene films on the quality of fresh bottom mushroom (Agaricus bisporus L.). *Journal of Food Processing and Preservation*, *42*(7), e13652.

TÜRKİYE'DE BİYOBOZUNUR MADDEDEN BİYOPLASTİK ÜRETİMİNİN ÜLKE EKONOMİSİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Erdi Buluş [1,*], Gülseren Sakarya Buluş [2], Feyzanur Şen [3], Nilay Gül Yılmaz [4], Öznur Koçak [5], Salih Asker [1], Kibar Aras [6] & Yeşim Müge Şahin [7]

[1] Arelpotkam Istanbul Arel Üniversitesi
[2] Sağlığın Geliştirilmesi Şubesi Silivri İlçe Sağlık Müdürlüğü
[3] Matematik Mühendisliği Mef Üniversitesi
[4] Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi
[5] Işletme Yönetimi Istanbul Üniversitesi
[6] Fizikselkimya Istanbul Arel Üniversitesi
[7] Biyomedikal Mühendisliği Istanbul Arel Üniversitesi
erdibulus@arel.edu.tr

Özet

Alglerden elde edilen hammadde ile sakkarit maddesi birleştirilerek suda çözünür, tek kullanımlık plastiklerinin yerini alacak raf ömrü uzun biyobozunur materyal araştırmasının maliyet hesaplanması ve makroekonomik göstergelerinin belirlenmesi bu araştırma çalışmasının amacıdır. İklim değişimi ile beraber plastik kirliliği, günümüzdeki en büyük çevre sorunlarından biri hâline gelmiştir. Dünya Doğayı Koruma Vakfı'nın 2020 raporuna göre tüm balıkların yüzde 44,3'ünde boyutları 5 mm'den daha küçük olan mikroplastik bulunmaktadır [1].

WWF'nin yaptığı araştırmaya göre; denizlerdeki plastik kirliliği 2050'ye kadar dört katına çıkacağı, 2100 yılına kadar mikroplastiklerde 50 kat artış görülebileceği tahmin ediliyor ülkemizde özelinde ise 2018'de yayımlanan WWF raporuna göre Türkiye'den Akdeniz'e günde 144 ton plastik atık karışmaktadır [2]. Dünya da birçok ülke toplanan plastik atıkları imha ettiğini, yaktığını veya geri dönüştürdüğünü iddia etmektedir [3].

Türkiye'de biyoplastik üretiminde belli başlı girişimler olsa da Türkiye, biyoplastik ihtiyacını tümüyle ithalatla karşılanmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda görülmüştür ki yosunlardan elde edilen biyoplastik, bakterilerle ayrışabildiği için biyolojik olarak parçalanabilen ve doğada yok olabilen bir yapıya sahiptir bu da raf ömrünü 2-4 ay arasında kısıtlamaktadır. ASTM standartlarına uygun dogbone çekme numunesi elde edilecek olup, ürünün mekanik özelliği başta olmak üzere morfolojik, yapısal, termal, antimikrobiyal, yanmazlık vs. özellikleri de araştırılacaktır.

Problem Durumu

Dünya da birçok ülke toplanan plastik atıkları imha ettiğini, yaktığını veya geri dönüştürdüğünü iddia etmektedir [3]. Çin'in ardından Malezya, Vietnam ve Tayland'ın da plastik atık ithalatına kısıtlama getirmesiyle, Türkiye Avrupa'nın yeni plastik atık rotası haline geldi [4]. Eurostat verilerine göre 2004'ten bu yana 196 kat artmıştır. 6 Türkiye yalnızca Avrupa'dan 2020'de 656.960 ton plastik atık

ithal ederken, 209.642'si sadece İngiltere'ye ait olmuştur. Bir önceki seneye göre %36 artış gerçekleşmiştir. Almanya ise 136.083 ton ile %102 artışla 3. ihracatçı konumuna gelmiştir [5]. WWF' nin yaptığı araştırmaya göre; deniz kuşlarının %90'ı ve deniz kaplumbağalarının %52'sinin plastik yuttukları, her yıl 19 ila 23 milyon ton plastik atığın denizlerimize karıştığı, denizlerdeki plastik kirliliği 2050'ye kadar dört katına çıkacağı, 2100 yılına kadar mikroplastiklerde 50 kat artış görülebileceği tahmin ediliyor. 2018'de yayımlanan WWF raporuna göre Türkiye'den Akdeniz'e günde 144 ton plastik atık karışmaktadır [2]. Küresel biyoplastik ve biyopolimer pazar büyüklüğünün 2021 ve 2026 yılları arasında %22,7'lik bir CAGR ile 2021'de 10,7 milyar ABD dolarından 2026'ya kadar 29,7 milyar ABD dolarına ulaşması öngörülmektedir. Çeşitli son kullanım segmentlerinden biyoplastiklere ve biyopolimerlere artan talep, sıkı düzenleyici ve sürdürülebilirlik zorunlulukları ve çevreye yönelik artan endişeler, biyoplastikler ve biyopolimerler pazarını yönlendirmektedir.

Yöntem

Çalışmamızda kullanılacak yöntemler kimyasal literatür taranması ve ekonomik etkilerinin izlenmesi şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Kimyasal seçimleri, reaksiyonların eldesi, optimum ortam koşullarının araştırılması ekipte yer alan Kimya Mühendisi tarafından literatür taranması ile izlenecektir. Seçilen biyobozunur madde elde reaksiyonlarının mali boyutları eşanlı çalışmalar ile elde edilecektir. Araştırma süreci, fizibilite çalışmaları ile desteklenecektir. Bu konuda kullanılacak yöntemler zamana bağlı (dinamik) ve zamandan bağımsız (statik) para değer yöntemi ile belirlenecektir. Değerlendirme süreçlerinde kullanılacak yöntemler aşağıdaki şekilde belirlenmiştir.

1. Net Şimdiki Değer Yöntemi (NŞD)

2. Net Gelecek Değer Yöntemi (NGD)

3. Karlılık Endeksi (Fayda-Maliyet Analizi)

4. Klasik Geri Ödeme Süresi Maliyet analizi

yapılırken ilgili yerlerin finans ve muhasebe bölümlerinden veriler alınarak yıllık olarak maliyet değişimlerinin analizi yapılması, ve yıllık analize göre ürünlerin çeşitleri ile maliyetleri arasındaki ilişki saptanmasını kapsar. Elde edilen bulgulara göre en efektif maliyet noktalarını belirleyerek hem mikro hem de makro düzeyde büyüme amaçlanmıştır. Yatırım Geri Dönüşü değerlendirmede ele alınacaktır. Bu doğrultuda H2 sınanacaktır. Elde edilen veriler Microsoft Excel ve R programlarında işlenecektir. Yatırım maliyet değerlendirme çıktıları rapor haline getirilecektir. Araştırma önerisi kapsamında yapılan ilk çalışma BİOYOS girişim projesi olmuştur. Bu doğrultuda ön araştırma ve benchmarking çalışmaları yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma önerisinin temel amacı biyobozunur maddeden plastik üretilmesinin kimyasal olarak elde edilebilirliğinin ve maliyetlerinin ekonomik açıdan araştırılmasıdır. Çalışmamız kapsamında

kullanılacak yöntem kimya literatürünün taranması ve konudaki opsiyonların maliyet analizlerinin çıkarılmasıdır. Süreçlerde Başabaş Analizi ve Maliyet Analizi yapılacaktır. Maliyet analizi yapılırken ilgili yerlerin finans ve muhasebe bölümlerinden veriler alınarak yıllık olarak maliyet değişimlerinin analizi yapılır. Yapılan yıllık analize göre ürünlerin çeşitleri ve maliyetleri arasındaki ilişki saptanır. Atıkların çevreye verdikleri zararlar; hava kirliliği, küresel ısınma, yer altı suyu kirliliği, bitki örtüsünün zarar görmesi, yangın ve patlamalar olarak karşımıza çıkmaktadır. Atıklar içerisinde bulunan maddelerden dolayı doğaya zarar vermektedir. Atık maddeler denizi, havayı, içme suyunu kirletmektedir. Bu kirlilik geri dönüşü olmayan bir kirlilik olduğundan dolayı çevreye kalıcı zarar oluşturmaktadır. Atık maddelerin zarar vermesi sonucunda pek çok canlı yaşamı tehlikeye girmektedir. Atıklar doğaya ve her canlıya zarar vermektedir. Atıkların çevreye olan zararının yanı sıra günümüzde kullanılan ekstruder teknikleri ile elde edilen benzeri çalışmalar bulunmaktadır. Ancak pet şişe, yumurta kabuğu, ceviz kabuğu, atık çay lifi, kalsit, talk, kaolin gibi dolgu içeren polimerik granül ve filamentler günümüzde hem enjeksiyon hem de ekstruder sistemleri ile üretilerek sektörde kullanılmaktadır. Ancak ekibimizin de içinde bulunmuş olduğu benzeri çalışmalar olsun çeşitli sektörlerde kullanılan ürünlerin mukavemet, yanmazlık, darbe emici ve antimikrobiyal gibi vs. özellikleri zayıftır [2-4]. Yüzey morfolojisi özellikleri incelendiğinde heterojen karışımlara sıklıkla rastlanılmaktadır. İyi dağılımlı yapıların olmayışı veya belirli bölgelerde yığın dolgu oluşumu bazı bölgelerde hiç dolgu varlığının olmayışı sebebiyle nitelikli ürünler ortaya çıkamamaktadır. Çıkan ürünün heterojen olması kaynaklı yırtılma olarak sonuçlanmıştır. Sektörel anlamda çok önemli sorunlar teşkil ederken en yoğun problemler olarak dolgu dağılımı ve kullanım oranı problemi, plastifiyan oranı gibi malzeme ve proses parametreleri problemleri yer almaktadır. Yanmaz malzemeler olarak halojenler kullanılmaktadır. Ancak bunlar kanserojen olduğundan kullanımı kısıtlanmıştır. Yeni malzeme arayışları dünya genelinde sürmektedir. En can alıcı konulardan biri olarak denizlerde plastiklerin yarattığı kirlilik, son yıllarda çevre gündemini olumsuz etkileyen konulardandır. Denizlerdeki kirliliğin yaklaşık olarak %80'ini oluşturan plastik atıklar, su ekosistemini olumsuz etkilemektedir. Her yıl 300 milyon tonun üzerinde plastik üretilen dünyamızda, bu plastiklerin en az 8 milyon tonu okyanuslara atık olarak gönderilmektedir. Çoğunluğu tek kullanımlık plastiklerden oluşan atıklar pipet, kahve bardağı ve pet şişeler gibi günlük hayatımızın parçası olan ve vazgeçmekte zorlandığımız eşyalardan oluşmaktadır. Artan plastik kirliliği için tek kullanımlık plastik kullanımının azaltılması en uygun çözümlerden biriyken, bir diğer çözüm ise bu atıkları endüstrinin kullanımına yönelik granül ve 3 boyutlu yazıcıların kullandığı hammadde olan filamentlere dönüştürmek olabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyobozunur Materyal, Plastik, Biyoekonomi, Biyoplastik

Kaynakça

1. Başaran, T. (2019). Tekstil endüstrisi atıksuyunda ve iç ortam havasında mikroplastiklerin incelenmesi (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi).
2. YILMAZ, D., KILIÇ, H., & AKSOY, K. (2018). rPET Atıkları Kullanılarak Bor, Zeolit ve Pomza Partikül Takviyeli Nanokompozit Üretimi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22(1), 191-200.

3. MENGELOĞLU, F., KARAKUŞ, K., & KABAKCI, A. ORGANİK LİF KATKILI POLİMER KOMPOZİT ÜRETİMİNDE TARIMSAL ATIKLARIN KULLANIMI.
4. Altuntaş, E. R. T. U. Ğ. R. U. L., Karaoğul, E. Y. Y. Ü. P., & Alma, M. H. (2017). Odunplastik kompozitlerin termal ve yanma özellikleri üzerine borlu bileşiklerin etkisi. Turkish Journal of Forestry, 18(3), 247-250.
5. Önder S. , Günal Ç. , Sepici Dinçel A. Plastikleri Attığımızda Ne Oluyor? Mikroplastikler. UCBAD. 2020; 3(4): 181-186.
6. Alessi et al. (2018). Plastik kapanından çıkış: Akdeniz'i Plastik Kirliliğinden Kurtarmak. WWF Akdeniz Deniz Girişimi, Roma, İtalya.
7. The Recycling Myth: Malaysia And The Broken Global Recycling System - Greenpeace Malaysia". 2018. Greenpeace Malaysia.
8. Avrupa İstatistik Ofisi (Eurostat) ve İngiltere Ulusal İstatistik Dairesi verileri, 2020.
9. Rasul, I., et all. (2017). Algae Biotechnology. Algae Based Polymers, Blends, and Composites, 301–334.
10. Thiruchelvi, R., Das, A., & Sikdar, E. (2020). Bioplastics as better alternative to petro plastic. Materials Today: Proceedings.
11. Onen Cinar, S., Chong, Z. K., Kucuker, M. A., Wieczorek, N., Cengiz, U., & Kuchta, K. (2020). Bioplastic Production from Microalgae: A Review. International Journal of Environmental Research and Public Health, 17(11), 3842.
12. Shen, L., Haufe, J., Patel, M.K. 2009. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. Pro-Bib 2009 Final Report.

GRAFEN OKSİT İÇEREN İLETKEN SENSÖR ÖZELLİKLİ NANO KOMPOZİT

Salih Asker [1,*], Kibar Aras [2], Erdi Buluş [1], Gülseren Sakarya Buluş [3], Sinem Ortaboy Sezer [4], Alper Tezcan [5] & Yeşim Müge Şahin [6]

[1] Arelpotkam Istanbul Arel Üniversitesi
[2] Fizikselkimya Istanbul Arel Üniversitesi
[3] Sağlığın Geliştirilmesi Şubesi Silivri İlçe Sağlık Müdürlüğü
[4] Fizikselkimya Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[5] Makine Mühendisliği Istanbul Arel Üniversitesi
[6] Biyomedikal Mühendisliği Istanbul Arel Üniversitesi
salihasker@arel.edu.tr

Özet

Grafen oksit (GO) çeşitli fonksiyonel gruplar içerdiğinden nanokompozitlerin hazırlanması ve uygulamasında geniş yer bulan grafen türevi bir malzemedir. Sahip olduğu üstün elektriksel, ısıl ve mekanik özelliklerinden dolayı elektronik cihazlarda, enerji depolama ve sensör uygulamaları başta olmak üzere birçok elektriksel ve ısıl uygulama alanlarında geniş bir kullanıma sahiptir.

GO içeren polimer kompozitlerin, otomotiv, havacılık ve elektronik gibi potansiyel uygulama alanlarında kullanılması mümkündür. Bu çalışma kapsamında iletken polimer olan polianilin (PAni) ile GO içeren iletken sensör özellikli nano kompozitlerin üretilmesi hedeflenmektedir.

İletken polimerler ile hazırlanan nanokompozitler hassas elektriksel cihazlarda, sensör özellik gösteren giyilebilir kumaşlarda ve güneş pilleri gibi birçok uygulama alanında geçirgen elektrot olarak kullanılabilir. Çalışmamızda GO takviyeli nanokompozitlerin üretim parametrelerinin optimizasyonu hedeflenmektedir.

Literatürde PAni, polipirol, politiyofen, polifuran, poli(N-vinilkarbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmektedir ve bunların ticari üretimi yapılmaktadır [1-8].

Hazırlanacak malzemelerin yapısal karakterizasyonları için UV, IR Spektroskopisi, FTIR, gibi yöntemler kullanılacaktır. Kimyasal olarak kararlılığı, kapasitansı, şarj/deşarj oranı, kullanım ömrü, çalışma potansiyel aralığı gibi bilgiler elektrokimyasal yöntemler kullanılarak değerlendirilecek olup bu amaçla çevrimsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) gibi tekniklerle çalışılacaktır. Elde edilen malzemeler, yüzey analizi için kullanılan en ileri teknolojik cihaz olan SEM/EDX ile yüksek kalitede görüntü elde edilmesine olanak sağlayan tekniklerle karakterize edilecektir.

Problem Durumu

İletken sensör materyallerin pahalılık durumları, insan vücuduna entegrasyonun zorlu, güvenilir olmayışı ve kalp krizi risklerine uğratması sonucunda ölümlere neden olması çalışmamıza konu olmuştur. İletken sensör sistemleri ağır ve hantal sistemler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sistemler insan vücuduna temas edildiğinde kişinin kalp ritimlerinde bozulmalarına sebebiyet vermektedir. Bu sebeple güvenilir bir kullanım imkanı sağlanamamaktadır. Yine literatür çalışmaları incelendiğinde iletken sensör çalışmalarında istenilen performanslar sağlanamamıştır. Üretilen membranlar yeterli iletim sağlayamadığı ve koptuğu gözlemlenmiştir. İletken sensörlerin üretim metodolojileri karmaşık ve yüksek maliyetlere çıkmaktadır. Bu alanlarda yurtdışına bağımlı olmamız ve malzeme tedarik zinciri problemleride ortaya çıkmaktadır. Geleneksel sistemler ile üretilen iletken özellikli materyallerde homojen özellikli yapılar sağlanamama problemleri de ortaya çıkmaktadır. Her yerde eşit özellik sağlanamaması iletken sensörlerde iletişim bozukluğu yaratabilmektedir.

Mevcut sistemlerde insan vücuduna temas edilen birçok ürün kanserojen materyallere sahiptir. Bu da güvenli kullanımı tehdit ederken, insan sağlığını tehlikeye atmaktadır. Ancak hedef çalışmamızda güvenli materyal sentezleri sağlanacak olup, insan sağlığı için tehdit unsuru olmayacak membranlar elde edilecektir.

Yöntem

Elektroeğirme tekniği polimer çözeltilerden elektriksel alan yardımıyla nanofiber memrban üretim tekniğidir. Basitçe sistemde şırınga pompası, yüksek voltaj güç kaynağı ve toplayıcı plaka bulunmaktadır. Hazırlanacak çözeltilerin iyon değeri iletkenlik değerini işaret etmektedir. Burada iyon değeri ne kadar artarsa iletkenlik o denli fazla olmaktadır. Bu sebeple yüzey alanı geniş liflerli örgülü membran sistemlerinde geniş bir alana yayılım olduğundan her yerde eşit oranda iletkenlik sağlanmaktadır. Tekstil ürünlerine entegrasyon sağlanması amacıyla esneklik özellikleri iyileştirilmiş materyal ve materyal grupları rahatlıkla elektroeğirme tekniğiyle elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada Modifiye Hummer's yöntemiyle Grafen oksit (GO) sentezlenerek santrifüjle ayrılıp, gece boyunca etüvde kurutma işlemi uygulanacaktır. Elde edilecek malzemelerin karakterizasyonu için SEM/ EDX analizleri yapılacaktır. İletken polimer PAni sentezlenecektir. Sentezlenecek PAni polimeri uygun çözücü yardımıyla çözelti haline getirilecek olup, içerisine %1, %5 ve %8 oranında GO takviye edilerek nanoteknolojik elektroeğirme tekniği yardımıyla membranlar elde edilecektir. Çalışmada literatür araştırması ile başlanarak sırasıyla malzemelerin temininin sağlanması, PAni sentezi ve polime çözeltilerin hazırlanması, elektroeğirme tekniği ile membran üretimi, membranların karakterizasyonu yapılarak, iletkenlik performansları incelenecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Grafen oksit (GO), oksidasyon derecesine göre yalıtkan veya yarı iletken bir davranışa neden olan düşük elektrik iletkenliği gösterebilmektedir. Amaca yönelik olarak grafen oksit (GO), PAni maddelerinin kullanımı için hidrofilik ve/veya hidrofobik polimerler ile matris materyalleri oluşturulabilecektir.

Böylelikle ana gövdesi iletken sensör özelliği gösterebilecek materyal ayrıca yara iyileştirici, dokunsal hassasiyet ve dokunsal veri alımında kolaylık sağlayabilecekir.

Hedeflenen çalışmamızda;

- Modifiye Hummer's yöntemiyle Grafen oksit (GO) sentezlenecektir,
- Santrifüjle ayrılacak
- Gece boyunca etüvde kurutma işlemi uygulanacaktır,
- Elde edilecek malzemelerin karakterizasyonu için SEM/ EDX analizleri yapılacaktır,
- İletken polimer PAni sentezlenecektir,
- Sentezlenecek PAni polimeri uygun çözücü yardımıyla çözelti haline getirilecektir,
- Hazırlanacak çözeltilere %1, %5 ve %8 oranında GO takviye edilerek nanoteknolojik elektroeğirme tekniği yardımıyla membranlar elde edilecektir,
- Membranların karakterizasyonu yapılacaktır,
- Membranların iletkenlik performansları incelenecektir.

Tekstil sektöründe katma değer sağlayacak şekilde esnek ve şeffaf özellikler sağlanabilecektir. Böylelikle kıyafetlere entegrasyon daha kolay olacak ve kıyafet detayları kapatılmayacak olduğundan estetik kaygı oluşturmayacaktır. İletken sensörlerin üstün performans vermesi sayesinde giyilebilir teknolojilere yönelik katma değer gerçekleştirilecektir. Kıyafetlerden internete bağlanma, haberleşme teknolojileri, tanı ve teşhisi kolaylaştırma hususunda performans sağlamaktadır.

Elektroeğirme tekniği ile üstün performans kolaylıkla sağlanabilecektir. Ekonomik ve zaman kolaylığı sağlanarak yüzey alanı geniş membranlar elde edilerek tekstil ürünlerine geçiş kısımlarında kolay kullanım imkanı gerçekleştirmektedir. Tekstil sektöründe inovatif çözümlerin gelişimine katkı sağlanmasında malzeme formülasyonu ve üretim metodolojisi ve üretim parametrelerinin etkili olduğunun kanıtlandığı ve bu alanda çalışma yapacaklara yol gösterici bir bakış açısı katılacaktır. İletken sensör materyallerin efektifliği sayesinde dokunsal duyarlılık rahatlıkla sağlanabilecektir. Dokunma ile alınan bası ile iletken sensörlerler aracılığıyla veriler amaca yönelik voltaja dönerek tepki oluşturabilmektedir. Burada iletken sensörler ile biyomedikal ve doku mühendisliği uygulamalarına hitap edebilecek inovatif çözümler, malzemeler rahatlıkla üretilebilecektir. Sağlık sektörü başta olmak üzere savunma, tekstil gibi sektörlerde amaca yönelik katma değer kolaylıkla sağlanabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit, polianilin, iletken, sensör, nanokompozit

Kaynakça

1. Coşkun, R., Soykan, C., & Saçak, M. (2006). Adsorption of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly (ethylene terephthalate) fiber. *Separation and Purification Technology*, *49*(2), 107-114.
2. Aycan, D. (2023). Development of conductive polymeric materials for sensor applications.
3. İbrahim, Ü. N. E. R., & Gürcüm, B. H. (2019). Elektronik tekstillerde iletken mürekkep uygulamaları. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *25*(7), 794-804.

4. Ghobadi, S. (2015). *Development of rGO/PANI/PVA-based electrospun nanocomposites* (Doctoral dissertation).
5. ALTIN, Y., GÜNGÖR, S., & BEDELOĞLU, A. Grafen ve İletken Polimer Katkılı Uzayabilen Kompozit Nanoliflerin Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi. *Yayın Sahibi İletişim Adresi*, 50.
6. Yildirim, B. *Polimer esaslı grafen katkılı yeni nesil iletken nanokompozit malzemelerin üretimi, yapısal özelliklerinin ve iletkenlik karakteristiklerinin incelenmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
7. BİLAL, B., & ÇALIŞIR, F. (2022). ANESTEZİYOLOJİ VE REANİMASYONDA NANOTEKNOLOJİK UYGULAMALAR. *SAĞLIK & BİLİM 2022: NANOTIP*, 127.
8. Akgün, M. (2018). *Piezoelektrik özellikli, polimer nano kompozit malzeme geliştirilmesi ve titreşim sensörü olarak kullanilabilirliğinin incelenmesi* (Doctoral dissertation, Bursa Uludag University (Turkey)).

STRECH HOOD ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELERİN NİHAİ ÜRÜNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Merve Özaydın [1,*], Ilknur Uzun [2] & Merve Dandan Doganci [3]

[1] Ar-Ge Mühendisi Ilka Plastik Ambalaj Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti.
[2] Kimya Mühendisliği Ilka Plastik Ambalaj Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti.
[3] Kimya Teknolojisi Kocaeli Üniversitesi
merveozaydin@ilkaplast.com

Özet

Stretch hood filmi pek çok sektörde yaygın olarak kullanılan bir çeşit palet sarma malzemesidir. Palet içindeki ürünleri dış etkenlere karşı koruması amacıyla üretilen bu ürünlerin esneklik, ısıl yapışma ve yırtılma dayanımı özellikleri önemli parametrelerdir. Palete giydirme işlemi sırasında makine yönüne dik yönünde gerdirme işlemine dayanması ve malzemenin yırtılmaması beklenmektedir. Ayrıca kaynaklanabilme kabiliyetinin yüksek olması ve kaynak bölgelerinden açılma yapmaması istenmektedir. Palete giydirilen filme hafıza özelliği kazandırılarak kendini geri toplaması kritiktir. 3 katlı blown ekstrüzyon makinesinde üretilebilen bu filmlerin özellikleri kullanılan hammaddelere, proses koşullarına, malzeme kalınlığına bağlı olarak değişmektedir. Bu çalışma kapsamında kalınlık ve proses koşulları sabit tutularak kullanılan hammaddelerin malzeme özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla üç farklı formülasyon çalışması yapılmıştır. Üç formülasyonda da dış katmanlarda orta yoğunluklu polietilen (MDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve katkı malzemeleri kullanılmıştır. Birinci formülde belirli oranda etilen vinil asetat (EVA) ve prosese yardımcı ilaveler; ikinci ve üçüncü formülde ise farklı oranlarda tek tip elastomer ve prosese yardımcı ilaveler kullanılarak elde edilen filmlere elastikiyet özelliğinin kazandırılması hedeflenmiştir. Numunelerin yırtılma kuvveti, elastik geri kazanım kuvveti ve ısıl yapışma dayanımı testleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında EVA hammaddesine alternatif olarak termoplastik elastomer kullanımının malzeme özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Problem Durumu

Stretch hood filmi yırtılma dayanımı, elastik geri kazanımı, UV direnci ve sürtünme değerleri oldukça önemlidir. Manuel palet sarma işlemlerine göre zamandan ve işçilikten tasarruf edilmesini sağlar. Üretimde %30 oranında enerji tasarrufu sağlar (Mapkeston, (2007). Soğuk hava iklimlerine sahip bölgelerde malzemenin sertleşmemesi ve esnekliğinin kaybolmaması istenir. Sıcak hava şartlarında sünek bir davranışın sergilenmemesi, malzemenin şeklinin koruması beklenmektedir. Bu nedenle üretimde hava şartlarına dayanıklılığı ile bilinen ve esnek bir malzeme olması sebebiyle EVA kopolimeri kullanılmaktadır. Ancak bu malzeme oldukça maliyetlidir. Üretimde kullanılması ile %50 oranda maliyeti arttırmaktadır. Bu nedenle EVA'ya alternatif olarak malzeme arayışına gidilmiştir. Literatürde yarı kristalin termoplastik elastomerlerin beklenen özellikleri karşılayabildiği tespit edilmiştir (Ayoub ve ark.,2007). Yarı kristalin polimer; kristalin ve amorf yapıdan oluşmaktadır. Bu

fazlar deformasyona karşı direnç konusunda malzeme üzerinde etkilidir. Kristalin ve amorf fazların malzeme çekme özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir (Hobbs ve ark., 2007). Elastik geri kazanım kristallik derecesinin düşmesi ile artmaktadır. LDPE uzun zincir dalları yüksek basınç prosesi ile üretilir (Hu ve ark., 1987). Gıda paketlemesinde yüksek netlik, esneklik, darbe, tokluk, mükemmel balon kararlılığı ve yüksek eriyik dayanımı nedeniyle tercih edilmektedir (Gana ve ark., 2020). Genellikle kısa polimer zincirleri daha fazla kristal yapıları oluşturur. Uzun zincirli dallanmaların varlığı daha iyi eriyik dayanımı, akma uzaması, pekleşme davranışı ve daha iyi balon stabilitesinin sağlanmasını kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle moleküler özellikler kararlı blown film prosesi, film kristalliği, ve film dayanımı için önemlidir (Lu ve ark., 2000).

Yöntem

Bu çalışmada 3 farklı formül çalışması yapılmış (Tablo 1) ve blown ekstrüzyon tekniği ile üretim gerçekleştirilmiştir. Ortalama film kalınlığı 90μ'dur. EVA içeren formül yaklaşık %19 oranda vinil asetat içermektedir.

Tablo1. Formül içeriğinde EVA ve elastomer oranları

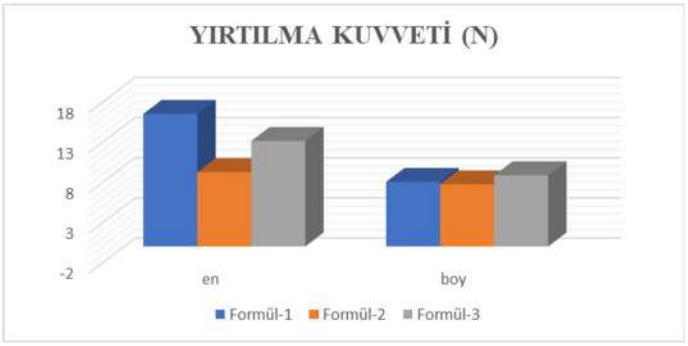
Formül No	Oran (%)
Formül 1	%30 EVA
Formül 2	% 15 Elastomer
Formül 3	% 12 Elastomer

Laboratuvar testleri belirlenen ASTM standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. Zwick marka çekme testi cihazı kullanılmıştır. Çekme testi sonuçları ASTMD882 standardına göre 500 mm/dk hızda uygulanan 2,5x15 cm ebatlarında kesilmiş numunelerden elde edilmiştir. Isıl yapışma mukavemeti ölçümü 200 mm/dk hızda uygulanmıştır. Aynı cihazda elastikiyet geri kazanım testi uygulanmıştır. Test parametreleri; %60 uzama 500 mm/dk 10 sn, %40 uzama 50 mm/dk 3 dk ve 0 N 50 mm/dk şeklindedir. Aynı deneme ürünlerinden 76x63 mm ebatlarında kesilen numunelere Labthink marka Elmendorf yırtılma cihazında 3600 gf (gr-force) yük altında yırtılma dayanımı testi uygulanmıştır. Zwick marka çekme cihazına entegre edilebilen aparat sayesinde sürtünme testi uygulanmıştır. Mettler Toledo marka UV Geçirgenlik cihazında 300-400 nm aralığında geçirgenlik test edilmiştir. ASTM F88 ve ASTM D 882 standartlarına göre 10x70 mm ebatlarında kesilen numunelere 115 °C sıcaklık ve 1 bar basınç olacak şekilde ısıl yapışma testi uygulanmıştır.

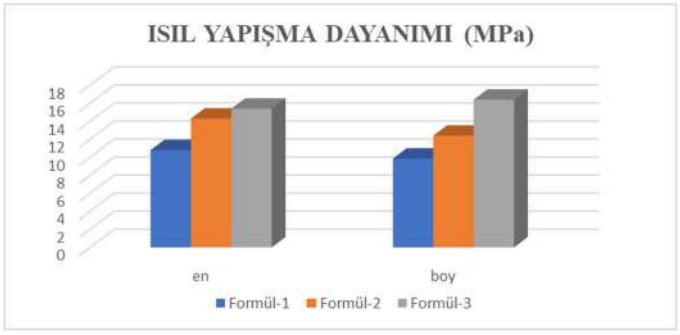
Beklenen/Geçici Sonuçlar

EVA hammaddesi ve termoplastik elastomer orta katmandan beslenmiştir. EVA; etilen ve vinil asetat monomerlerinden oluşan rastgele bir polimerdir. Vinil asetat içeriği, mekanik ve fiziksel özellikleri etkilemektedir. Ağırlıkça %1 ve %50 arasında vinil asetat içerebilir. Vinil asetat oranının artması ile ortalama molekül ağırlığı azalmaktadır. Bu durum EVA kopolimerinde elastik modülü, yüzey sertliği, kristallenme derecesi, erime noktası ve yumuşama noktası özelliklerini azaltmaktadır. Buna göre bizim

çalışmamızda %19 vinil asetat içeren kopolimer kullanılmıştır. Formüller lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) temelli oluşturulmuştur. EVA hammaddesi içeren formül ile elastomer içeren formül arasında %11 daha az LLDPE kullanılmıştır. Yırtılma kuvveti sonuçları Şekil 1'de verilmektedir. Orta katmanda EVA kopolimeri içeren filmlerin yırtılma kuvvetinin elastomer içeren formüllere kıyasla daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Formül 1 için numune eni ve boyundan alınan ölçüm sonuçlarında sırasıyla 16,5 N ve 8 N elde edilmiştir. Formül 2 için hem numune eninden hem de numune boyundan alınan ölçüm sonuçları sırasıyla 9 N ve 8 N'dur. Formül 3 için alınan ölçümlerde ise numune eninden 13 N, boyundan 9 N sonuçlarına ulaşılmıştır. Isıl yapışma testi sonuçları Şekil 2'de verilmektedir. Isıl yapışma dayanımı EVA içeren formüle kıyasla elastomer içeren filmlerde daha iyidir. Isıl yapışma dayanımı sonuçlarında en iyi değer Formül 3'ten elde edilmiştir. Elastomer kullanılan filmlerin çekme özellikleri, UV dirençleri, elastik geri kazanım değerleri EVA kullanılan formüle yakındır. Çekme testi sonuçlarına göre en çok uzamanın Formül 2'den üretilen numunelerde olduğu tespit edilmiştir. Elastik geri kazanım testi sonuçlarına göre ise en iyi değerin %38 ile elastomer oranı Formül 2'ye göre %3 oranında düşürülen Formül 3'ten elde edildiği belirlenmiştir.



Şekil 1. Farklı formüller ile hazırlanan filmlerin enine ve boyuna yırtılma kuvveti (N) değişim



Şekil 2. Farklı formüller ile hazırlanan filmlerin enine ve boyuna ısıl yapışma dayanımı (MPa)

Anahtar Kelimeler: Blown Ekstrüzyon, Streç Hood, Yırtılma Dayanımı, Elastik Geri Kazanım, Isıl Yapışma

Kaynakça

G Hobbs, KK Majumder, "Molecular, Rheological, and Crystalline Properties of Low-Density Polyethylene in Blown Film Extrusion" Polymer Engineering, (2007), 47 (12), 1983-1991.

G Ayoub, C Fréderix, JM Gloaguen, F Zaïri, "Effects of Crystal Content on The Mechanical Behaviour of Polyethylene Under Finite Strains: Experiments And Constitutive Modelling", Elsevier, (2011), 27 (4), 492-511.

"Shrink or Stret" Peter Mapkeston, Plastic Engineering (2007)

"Industrial End Use Applications", Chapter 4 Springer Science (2011)

D Gaňa, T Kojnoková, T Liptáková, Zatkalíková "The Physical, Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene Films" Faculty of Mechanical Engineering, Department of Material Engineering, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (2020).

J Lu, TP Rieker, HJ Sue, "Morphology and mechanical property relationship in linear low-density polyethylene blown films", Journal of Materials Science (2000), 35, Sf: 5169–5178

SR Hu, T Kyu, RS Stein, "Characterization and properties of polyethylene blends I. Linear low-density polyethylene with high-density polyethylene", Journal of Polymer Science Part B, (1987), Cilt:25, Sayı:1, Sf:71-87

SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT ORTAMINDA SU İTİCİ/YAĞ ÇEKİCİ KOMPOZİT SÜNGER MALZEME ÜRETİMİ VE BU MALZEMENİN SUDAKİ YAĞLI KİRLETİCİ MADDEYİ SEÇİMLİ ŞEKİLDE GİDERME PERFORMANSI

Uğur Cengiz [1,*], Osman Duman [2], Ceren Özcan Diker [3], Candan Cengiz [1], Mert Güreşir [3] & Sibel Tunç [3]

[1] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
[2] Kimya Akdeniz Üniversitesi
[3] Kimya Bölümü Akdeniz Üniversitesi
ucengiz@comu.edu.tr

Özet

Deniz ve okyanuslarda meydana gelen kazalar veya petrol platformlarındaki sızıntılar gibi nedenlerden dolayı deniz ve okyanusların petrol ve türevi kimyasallarla kirlenmesi son 20 yılda ciddi bir problem haline gelmiştir. Suda yaşayan canlı türlerinin doğrudan maruz kaldığı bu kimyasallar, dolaylı olarak da insan sağlığı üzerinde birtakım zararlar oluşturmaktadır. Bu amaçla su yüzeyinde biriken bu kimyasalların hızlı ve etkili bir şekilde temizlenmesi problemi, gelecekte daha da önemli bir yer teşkil edecektir. Bu amaçla su yüzeyinde biriken petrol türevi kimyasalları seçici olarak emen, daha sonra mekaniksel sıkıştırma işlemi ile bunu yapısından bırakan ve tekrardan kullanılma durumu ile bu kirliliği bertaraf edebilecek emici malzemelerin üretilmesi önemli hale gelmektedir. Bu çalışmada; melamin sünger (MS), süperkritik karbon dioksit ($skCO_2$) ortamında sentezlenen halloysit nanotüp (HNT) modifiye metiltrietoksisilan (METES) ile drenaj tekniği kullanılarak kaplanmış ve süperhidorofobik modifiye bir sünger malzeme üretilmiştir. Üretilen bu yeni malzemenin su temas açısı değerinin 153,0° ve hekzadekan temas açısı değerinin 0° olarak ölçülmesi, kaplanmış sünger malzemenin sırasıyla süperhidrofobik ve süperoleofilik bir özelliğe sahip olduğunu göstermiştir. Yapılan yağ/su sorpsiyon testlerinde emici malzeme petrol türevlerine ve organik kirleticilere karşı 49,6 ile 122,4 g/g emme kapasitesi özelliği göstermiştir. İlk defa $skCO_2$ ortamında üretilen bu malzemenin ileride deniz/okyanus kirleticilerine karşı umut verici kullanım avantajları sağlayacağı düşünülmektedir.

Problem Durumu

Petrol ve türevlerinin çeşitli kazalar ile su yüzeyinde birikmesi, insan sağlığı ve suda yaşayan canlılar üzerinde ciddi bir zarara yol açmaktadır [1]. Meksika'da 2010 yılında petrol platformunda meydana gelen patlama sonrasında, tahmini olarak 149000 km^2'lik bir su yüzeyine petrol yayılmıştır [2]. Bu zamana kadar yerinde yakma, santrifüjleme, koagülasyon, biyolojik ve kimyasal malzemelerle sorpsiyon ve flotasyon gibi teknikler kullanılmıştır. Bu tekniklerden, sorpsiyon tekniği sahip olduğu kullanım kolaylığı ve etkinlik performansı gibi özelliklerinden dolayı daha fazla ön plana çıkmıştır. Sorpsiyon tekniğinde, kullanılan sorbent malzeme son derece önemlidir. Son zamanlarda, sorbent

malzeme üretimi ile ilgili daha çok gözenekli emici malzemelerin üretilmesi konularında araştırmalar yoğunlaşmıştır. Kullanılacak sorbent malzemenin yüksek su iticiliği, tekrar kullanılabilme, yüksek emme kapasitesi, yağlı maddenin kolayca emici maddeden uzaklaştırılması ve yüksek mekanik dayanım gibi özellikleri taşıması gerekir [3]. Emici malzeme içerisine hapsedilen kimyasalın basit mekaniksel bir sıkma ile emici malzemeden uzaklaşması ve istenilen ortama alınması endüstriyel açıdan pratik ve önemlidir. Bu malzemenin suyu itmesi yüzeyinin süperhidrofobik olması ile mümkündür. Bunun için su ile denge temas açısı değerinin 150o ve üzerinde olması gerekir [4]. Süperhidrofobik bir malzeme üretmek için iki önemli strateji vardır. Birincisi pürüzlü bir yüzey oluşturmak ve ikincisi ise düşük yüzey enerjili bir polimer kullanmaktır [5]. Mikro/nano pürüzlülüklerin bir arada olduğu hiyerarşik yüzeyler süperhidrofop yüzey üretilmesinde önemli bir noktadır [5]. Sünger benzeri gözenekli bir yapının yüzeyindeki pürüzlülükler böyle bir yüzeyin üretilmesinde yardımcı olur. Ancak, pürüzlülük artıkça yüzeyin yağ itme özelliği de artar. Eğer yüzey, yapısında flor atomu içeren düşük yüzey enerjili polimerler ile kaplanırsa bu sefer yüksek yağ itme özelliği ortaya çıkabilir ve emici malzeme yağ emerek temizleme görevinde başarısız olur. Bu çalışma, yapısında flor atomu gibi yüzey enerjisini düşüren bir kimyasal elementin olmadığı, sol-jel tekniği ile skCO2 ortamında METES'in HNT ile modifikasyonunu ve hazırlanan kompozit malzemenin melamin süngere drenaj tekniği ile kaplanmasını içermektedir [6].

Yöntem

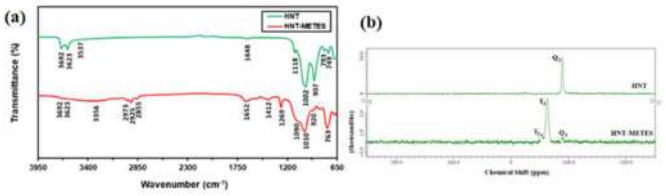
HNT-METES Sentezi ve Karakterizasyonu: Bu çalışmada skCO2 ortamında sol-jel tekniği ile sentezlenen HNT-METES nanopartiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu işlemleri gerçekleştirilmiştir. Belli bir kütlede tartılan METES ve HNT, reaksiyon reaktörüne ilave edilmiş ve içerisine metanol ile su eklenmiştir. Reaksiyon, 125 bar'da ve 35 ^{o}C'de 2 saat 250 rpm de karıştırılarak gerçekleştirilmiştir [6]. Sonra, CO_2 degas edilmiş, reaktör içerisindeki METES modifiyeli HNT bir pipet ile alınıp 3 kez etanol ile yıkanıp etüvde kurutulmuş ve yapısal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

SkCO2 Ortamında Drenaj Tekniği ile Kaplama: $SkCO_2$ ortamında sol-jel tekniği ile üretilen HNT-METES kaplama malzemesi, 65 bar'da sıvı-CO_2 ile doldurulmuş kaplama reaktöründeki MS'nin yüzeyine ve içerisine drenaj tekniği ile kaplanmıştır. Bu amaçla, reaksiyon reaktöründe (125 bar ve 35 ^{o}C'de) yer alan kaplama materyali, 65 bar basınçta ve 25 ^{o}C sıcaklıkta içerisinde MS olan kaplama reaktörüne aktarılmıştır. İki reaktör basıncı eşitlendikten sonra 5 dakika homojen kaplama olması için beklenmiştir. Sonra, CO_2 degas edilip modifiye MS reaktörden alınmıştır. HNT-METES ile kaplı MS'lerin, ıslanma ve stabilite testleri yapılmıştır.

Su-Yağ Ayırım Performansı: Hazırlanan MS materyalinin eşit hacimdeki zeytin yağı-su karışımından seçici bir şekilde zeytinyağını ve kloroform-su karışımından seçici bir şekilde kloroformu ayırmadaki performanslarını görmek için sürekli ayırma tekniği çalışması yapılmıştır [6].

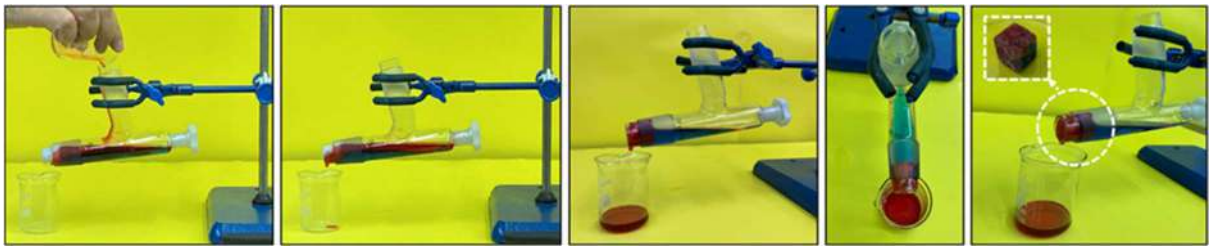
Beklenen/Geçici Sonuçlar

HNT nanopartiküllerinin ve $skCO_2$ ortamında hazırlanan METES modifiyeli kompozit HNT nanopartiküllerinin yapısal karakterizasyonu Si-NMR ve FTIR ölçümleri ile yapılmıştır (Şekil 1). FTIR analizleri 16 cm^{-1} spektral çözünürlüğe sahip Nicolet marka IS50 Flex Gold model infrared spektrometre (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) ile 650-4000 cm-1'lik dalga sayısı aralığında tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Alkoksisilan yapılarında görülen en karakteristik pik, 1045 cm-1 ile 1100 cm-1 arasında gelen ve yapıdaki diğer fonksiyonel gruplara göre kayan asimetrik Si-O-Si pikidir [7]. Bu karakteristik pik, alkoksisilan modifiyeli HNT FTIR spektrumunda 1000 cm-1 civarında gelen keskin Si-O gerilme pikinin yanında omuz olarak görülmektedir [7]. Bu pikler, METES modifiyeli HNT yapısında 1010 cm^{-1}'de Si-O gerilme piki olarak ve 1100 cm^{-1} de ise asimetrik Si-O-Si piki olarak görülmektedir (Şekil 1a). METES modifiyeli HNT nanopartiküllerin 29Si-NMR pikleri Şekil 1b'de görülmektedir. Bu şekilde görülen -63 ppm'de gelen keskin pik METES T3 pikine ve -53 ppm'de gelen pik ise METES T2 pikine aittir [8].



Şekil 1. HNT ve HNT-METES nano partiküllerinin a) FTIR ve b) Si-NMR spektrumları

SkCO2 ortamında üretilen MS-METES materyal yüzeyi 0.01 M'lık HCl, 0.01 M'lık NaOH, %5'lik NaCl çözeltilerini ve su damlasını yüzeyden itmektedir. Bunlara karşı süper itici davranış sergilerken, zeytin yağını hızlı bir şekilde emmektedir. Bu sonuç, MS-METES materyalinin süperhidrofobik ve süperoleofilik bir karaktere sahip olduğunu göstermektedir. Eşit hacimdeki zeytin yağı-su karışımı T-şeklinde bir cam düzenek ile spontane ayırma tekniği ile birbirinden ayrılmıştır. Dışarıdan bir kuvvet uygulamadan karışımdaki yağın kendiliğinden emici malzemeden geçtiği suyun ise itildiği görülmüştür (Şekil 2).



Şekil 2. MS-METES materyalinin kullanılmasıyla eşit hacimdeki zeytinyağı-su karışımından zeytinyağının seçici bir şekilde ayrılması prosesine ait fotoğraflar (zeytinyağı ve su sırasıyla Oil Red O ve Metilen Mavisi boyarmaddesi ile renklendirilmiştir).

Anahtar Kelimeler: $SkCO_2$, alkil silan, kil minerali, Sol-jel, Su-yağ ayrımı

** Bu çalışma, TÜBİTAK-MAG 221M385 numaralı araştırma projesi tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

[1] Li, Y.Q., Samad, Y.A., Polychronopoulou, K., Alhassan, S.M., Liao, K. 2014, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2, 1492-1497.

[2] Slack, T., Kroeger, R.A., Stroope, S., Keating, K.S., Sury, J., Brooks, J., Beedasy, J. 2020, Population and Environment. doi: doi.org/10.1007/s11111-020-00354-6.

[3] Ceylan, D., Dogu, S., Karacık, B., Yakan, S.D., Okay, O.S., Okay, O. 2009, Environmental Science and Technology, 43, 3846-3852.

[4] Erbil, H.Y. 2006. Surface chemistry of solid and liquid interfaces, Blackwell Publishing, Oxford UK.

[5] Cengiz, U., Erbil, H.Y. 2014., Applied Surface Science 292, 591-597.

[6] Duman, O., Cengiz, U., Tunç, S., C., Cengiz, 2023 "Süperhidrofobik ve süperoleofilik kompozit sünger materyal ve bunun üretim yöntemi, Türk Patent, Başvuru No: 2023-GE-397567.

[7] Kang, H., Liu, X., Zhang, S., Li, J. 2017, RSC Advances, 7, 24140-24148.

[8] Borba, A., Vareda, P., Duraes, L. Portugal, A., Simoes, P. N. 2017, New Journal of Chemistry, 41, 6742-6759.

YAPAY ZEKA YÖNTEMLERİ İLE POLİMERLERİN ATR-FTIR SPEKTRUMLARINDAKİ KİMYASAL YAPI BOZULMA DERECESİNİN TAHMİNİ

Ulaş Yurtsever [1] & Meral Yurtsever [2,*]

[1] Bilgisayar Teknolojileri Bölümü Sakarya Üniversitesi
[2] Çevre Mühendisliği Sakarya Üniversitesi
mevci@sakarya.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, deneysel analiz verileri kullanılarak plastik malzemelerin kimyasal yapısındaki değişiminin boyutlarının yapay zeka ile tahmin edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla farklı tek kullanımlık plastik malzemelerin (PE,oxoPE,laminePE,UV-stabilizePEtürevleri) iklimlendirme test kabinlerinde farklı nem, sıcaklık, UV ışığı ve tuzluluk parametrelerinin kontrollü şartları altında muamele edilerek eskitilmesi gerçekleştirilmiştir. Böylece malzemelerin kimyasal yapısında meydana gelen değişimler ATR-FTIR analizleri ile incelenmiş ve poliolefin grubu polimerlerin özelliklerinin bozulmasını yansıtan vinil, hidroksil ve karbonil indeksi değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra ATR-FTIR analizlerinden oluşturulan deneysel veriseti kullanılarak yapay zeka tabanlı analitik bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

ATR-FTIR sinyal değerlerinden oluşturulan veriseti, 600-4000cm-1 arasındaki sinyal aralığını içeren 1656 veri noktasından oluşmaktadır. Bu veri noktaları özellik olarak kullanılmış ve polimerlerin bozulma derecelerini gösteren vinil, hidroksil, karbonil indeksi değerlerini tahmin eden makine öğrenmesi modelleri oluşturulmuştur. Makine öğrenmesi algoritmaları olarak Rastgele Orman, Karar Ağacı ve k-En Yakın Komşu olmak üzere üç farklı regresyon algoritması kullanılmıştır. Önerilen regresyon yöntemlerinin performansı k-kat çapraz doğrulama yöntemiyle değerlendirilmiş ve tahmin hataları (R2,MSE,RMSE,MAE) üzerinden karşılaştırmalı bir analiz yapılarak en iyi performans gösteren model seçilmiştir. Her bir algoritma için farklı hiperparametreler kullanılarak toplamda 900 farklı model eğitilmiştir. Rastgele Orman, k-En Yakın Komşu ve Karar Ağacı Regresyonu modelleri sırasıyla 0,859, 0,857 ve 0,836 R2 değerleriyle ile polimerin kimyasal yapı bozulma indekslerini tahmin etmiştir.

Problem Durumu

Malzemelerin eskimesinin öncesinde esnasında ve sonrasında kıyaslanabilmesi için çeşitli teknikler kullanılır; görsel değerlendirme, renk ölçümleri, çeşitli mekanik testler, yapışma mukavemeti , su sızdırmazlığı, su buharı geçirgenliği, düşük sıcaklıkta esneklik, elemental analiz, geçirgenlik, absorbans ve yansıtma, yüzey analizi ve FTIR yapı analizi ile malzeme karakterizasyonu yapılır (Jelle, 2012; Brandon vd., 2016; Phan vd., 2022; Abaroa-Pérez vd., 2022).

Bu amaçla bu çalışmada yeni ürünleri yaşlandırma kabininde muameleden sonra spektroskopik (FT-IR analizi gibi) araçlarla izleyebilmek, değişimi anlayabilmek, makine öğrenmesi için veri seti oluşturabilmek açısından oldukça önemlidir. Ancak, buradaki enstrumantal analizlerin yapılmasından çok yorumlanması uzmanlık isteyen ve insan faktörlü hataları içerisinde barındıran bir işlemdir. Bazen oldukça subjektif olabilen bu işlemlerin yüksek bir doğrulukla yapay zekâ tabanlı bir model ile gerçekleştirilmesi bu kapsamda önemli bir katkı olmaktadır.

Çalışmadaki her plastik malzeme için 600-4000 cm^{-1} frekans arasında bir Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi üzerinde (ATR-FT-IR) fonksiyonel grup analizleri gerçekleştirilmiştir. Hemen hemen tüm plastikler, kızılötesi (IR) ışığı oldukça seçici bir şekilde emer, bu da plastiklerin kızılötesi spektrumlarını nitel tanı açısından kullanışlı yapar. **FT-IR** ile plastiklerin fonksiyonel spektrum özelliklerine bakıldığında, polietilen üzerinde tanımlanan karakteristik bantlar; C-H gerilmesi (PE) 2843 cm^{-1}'de, CH_2 gerilmesi (PE) 718 cm^{-1}'de ve CH_2 gerilmesi (PP ve PE) 1464 cm^{-1}' dedir (Othman vd., 2019). Market poşetlerin hammaddesi olan polietilen filmlerin karakteristik bantları; CH_2 gerilmesi (PE) 718 cm^{-1}'de ve CH_2 gerilmesi (PP ve PE) 1464 cm^{-1}' dedir.

Yöntem

Yaşlandırma testi ve numuneler

İklimlendirme test kabinlerinde sıcaklık, nem, UV ve tuzluluk parametreleri değiştirilerek farklı şartlar oluşturulup bu şekilde numune setleri üzerinde yaşlandırma döngüleri gerçekleştirilmiştir.

İklimlendirme kabininde yapılan kontrollü yaşlandırma deneyleri Sakarya ilinde bulunan TÜRASAŞ AŞ. bünyesinde bulunan kabinlerde gerçekleştirilmiştir. Nem ve sıcaklık değerleri, doğal ortam koşullarında meydana gelebilecek min., ortalama ve max., sıcaklık, nem gibi şartlar dikkate alınarak seçilmiştir. Tuzluluk için ise, standart deniz suyu tuz konsantrasyonu değeri ‰ 35 olduğundan dolayı, kontrollü tuzluluk deneyleri ‰ 35 tuz konsantrasyonu değerlerinde (Schmidt vd., 2018) çalışılmıştır. Yaşlandırma kabininin belli bir hacmi olduğundan dolayı ve tüm numunelere standart şekilde muamele olmasını sağlamak gerektiğinden dolayı film tipindeki numuneler 3.5x10 cm ebatlarında kesilip, kod verilip bir platform üzerine sabitlenerek yerleştirilmiştir (Lambert ve Wagner, 2016). Her bir kabin numuneleri için ilk bekletme süresi toplam 168'er saat olarak belirlenmiştir. Alınan numuneler saf sudan geçirilerek durulanmış ve kuruduktan sonra incelemeye alınmıştır. Her sette belli aralıklarla üç kez numune alınmıştır, örnek alma zamanı 1.gün (24 saat sonra), 4. gün (96 saat sonra) ve 8. gün (168 saat sonra) olarak ayarlanmıştır. Bu şekilde muameleleri tamamlanan numuneler alınarak inceleme laboratuvarına getirilmiş incelemeleri yapılmıştır. Test kabinlerinde kontrollü yaşlandırma yapılan numuneler için muamele süreleri ve planı aşağıdaki Tablo 2'de sırasıyla verilmiştir.

Karbonil İndeksi Hesabı

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Hızlandırılmış yaşlandırma işlemlerinin öncesinde, sırasında ve sonrasında Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) analizi ile malzeme karakterizasyonu hem yaşlanmanın kapsamı hem de hangi bozulma mekanizmalarının gerçekleştiği hakkındaki bilgiyi verebilir. FTIR analizi, yaşlandırma cihazında uyguladığımız 60 0C'de UV'ye maruz kalma ile hızlandırılmış bir iklim yaşlanması sırasında oksidasyonunun meydana geldiğini ortaya koymaktadır. FTIR spektroskopik araştırmalarında kullanılan zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) tekniği, ilke olarak, kimyasal değişimlerin doğrudan atmosferde ölçülmesini mümkün kılmaktadır. Bu sebeple de pratiktir.

Bu çalışma, yalnızca çevrede ciddi kirliliğe sebep olan plastik malzemelere dikkat çeken ve onların kaderini anlamaya çalışan bir çalışma değildir. Çevre ve kimya ile ilgili konulardaki klasikleşen bilgiye ve algıya yeni alternatiflerle farklı bir bakış açısı getirebilecek, laboratuvarlarda aletli analiz çalışmalarından elde edilen sayısal verilerin değerlendirilmesi sırasında insan faktörünü ortadan kaldırarak daha objektif sonuçları sağlayabilecek, yapay zeka tabanlı bilgisayar teknolojileri sayesinde insan değerlendirmesinde oluşabilecek hata oranını minimuma düşürecek avantajları barındıran bir çalışmadır. Bilgisayar bilimlerinde son yıllarda popüler olan ve geleceğe yön vereceği düşünülen büyük veri (big data) ve yapay zeka gibi yeni teknolojiler, algoritmalar ve modeller kullanılarak, çevre, kimya ve diğer birçok alandaki deneysel veriler daha da anlamlandırılabilir ve böylece klasik değerlendirme ve yorumlamanın ötesine geçilebilir. Kısacası, yıllarca laboratuvarlarda yapılan analizlerin sonuçları; grafikler, şekiller, tablolar, bilim insanlarının önerdiği ve klasikleşmiş temel bilimsel formülleriyle, modelleriyle değerlendirilip yorumlanmasının yanı sıra, farklı bakış açılarını da içeren, alternatif olabilecek ve belki de daha fazla efektif bulgular doğurabilecek yeni yöntemlerle denenmelidir. Büyük veriler içinden anlamlı sonuçlar çıkaracak tahmin ve sınıflama yapacak bilgisayar teknolojilerinin kullanılması bu açıdan büyük önem ve yenilik arz etmektedir. Burada olduğu gibi farklı malzemelerin deneysel analizleri neticesinde elde edilen sayısal veriler kullanılarak yapay zeka tabanlı tahminler yapan yenilikçi çalışmaların artması gerekir.

Rastgele Orman, k-En Yakın Komşu ve Karar Ağacı Regresyonu modelleri sırasıyla 0,859, 0,857 ve 0,836 R2 değerleriyle ile polimerin kimyasal yapı bozulma indekslerini tahmin etmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 220M024 projesi kapsamında desteklenmiştir. Ayrıca çalışmaların gerçekleştirilmesinde Sakarya Üniversitesi SARGEM Disiplinlerarası Yapay Zeka Laboratuvarı'nın mevcut imkanları kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: ATR-FTIR, makine öğrenmesi, kimyasal veri, plastik, karbonil indeksi

Kaynakça

Jelle, B. P. (2012). Accelerated climate ageing of building materials, components and structures in the laboratory. *Journal of materials science*, *47*(18), 6475-6496.

Brandon, J., Goldstein, M., & Ohman, M. D. (2016). Long-term aging and degradation of microplastic particles: comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns. Marine pollution bulletin, 110(1), 299-308.

Phan, S., Padilla-Gamiño, J.L.,Luscombe, C.K. (2022). The effect of weathering environments on microplastic chemical identification with Raman and IR spectroscopy: Part I. polyethylene and polypropylene. *Polymer Testing*, *116*, 107752.

Abaroa-Pérez, B., Ortiz-Montosa, S., Hernández-Brito, J. J., Vega-Moreno, D. (2022). Yellowing, weathering and degradation of marine pellets and their influence on the adsorption of chemical pollutants. *Polymers*, *14*(7), 1305.

Wei, J., Chu, X., Sun, X. Y., Xu, K., Deng, H. X., Chen, J., Lei, M. (2019). Machine learning in materials science. *InfoMat*, *1*(3), 338-358.

Butler, K. T., Davies, D. W., Cartwright, H., Isayev, O., Walsh, A. (2018). Machine learning for molecular and materials science. *Nature*, *559*(7715), 547-555.

Soori, M., Arezoo, B., Dastres, R. (2023). Machine learning and artificial intelligence in CNC machine tools, A review. *Sustainable Manufacturing and Service Economics*, 100009.

Othman, N.A.F., Selambakkannu, S., Ting, T.M., Hashim, A.,Abdullah, T.A.T. 2019. "Integration of phosphoric acid onto radiation grafted poly (2, 3-epoxypropyl methacrylate)-PP/PE non-woven fabrics aimed copper adsorbent via response surface method", Journal of Polymer Research.

Schmidt, H., Seitz, S., Hassel, E., Wolf, H. (2018). "The density–salinity relation of standard seawater. Ocean Science", 14(1), 15-40.

Lambert, S., Wagner, M. 2016. "Characterisation of nanoplastics during the degradation of polystyrene", Chemosphere, 145, 265-268.

ISI DEĞİŞTİRİCİ TASARIMLARINDA BİLGİSAYAR TEKNOLOJİSİNİN ETKİSİ

Celil Elitaş [1,*] & Arzu Sinem Satılmış [2]

[1] Kimya Mühendisliği Asos Proses Makina Sanayi ve Tic A.ş.
[2] Kimya Mühendisliği Asos Proses Makina Sanayi ve Tic. A.ş.
celil@asos.com.tr

Özet

Ülkemizde ısı değiştiricileri çoğunlukla tasarım gerçekleştirebilen bilgisayar programları ile değil, tecrübeye dayanarak imal edilmektedir. Uygulamalarda, küçük kapasiteli bir ısı değiştiricisinin kullanılması endüstriyel bir sistemin çalışma verimini fazlasıyla düşüreceği gibi, gerekenden daha büyük bir ısı değiştiricisinin kullanımı da ilk yatırım maliyetlerini arttıracaktır. [1] Bu çalışmada kimya mühendisliğinde dünya geneli yaygın olarak kullanılan tasarım programı olan Aspen programının EDR modülünden bahsedilecektir. Asos Proses Makina Sanayi ve Tic. A.Ş.'nin dünya çapında tamamlanmış yaklaşık 50 adet projesi ve 15' ten fazla ülkede müşteri referansı mevcuttur. Kimyasal tesisler ve gübre tesisleri için proses ekipmanı ve anahtar teslim proses çözümleri sunmaktadır ve tesislerde kullanılan ısı değiştiricilerin tasarımında Aspen programının EDR modülü kullanılmaktadır. Gelişen teknoloji ile birlikte bilgisayar programları mühendislere birçok fayda ve kolaylıklar sağlamaktadır. Programın verdiği sonuçlar sayesinde gerekli boru sayısı, ısı değiştiricinin boyutları ve ne kadar ısı transfer alanı kaplayacağı öngörülebilmektedir. [11] Program problem olabilecek koşullarda tasarımı yapan kişiye uyarı ve hata mesajları ile bilgi vermektedir. Hataların düzeltilmesi ile doğru sonuca ulaşılıp belirtilen koşullarda sorunsuz kullanılabilecek ısı değiştirici tasarlanabilmektedir. Program sayesinde yanlış tasarımlar önceden öngörülebilmekte ve üretime geçilmeden tekrar tasarlanabilme olanağıyla işletme maliyetlerinin ve üretim hatalarının önüne geçilebilmektedir.

Problem Durumu

Çalışmada ısı değiştiriciden 255200 kg/saat (kütlesel akış hızında) sıcaklığı 7 oC arttırılmak istenen çözelti geçirilecektir. Bu çözeltiyi ısıtmak için 4 bara basınçta ne kadar buhar gerekeceği (kg/saat) bulunacaktır. Ayrıca ısı değiştiricinin kaç adet boru içermesi gerekeceği çözümlenecektir. Aynı zamanda program ile boyutlandırma da yapılacak ve ısı değiştiricinin ısı transfer alanı (m2) hesaplanacaktır. Aspen EDR programı yardımı ile ısı değiştiriciler tasarımında karşılaşılabilen temel sorunlar ele alınacaktır. Programın kütüphanesinde birçok kimyasal akışkan ve gaz bulunduğu için proseste kullanılan gaz ve akışkan ile birebir tasarım yapılması da programın en büyük artılarındandır [10]. Ek olarak program herhangi bir sorunda veya problem olabilecek koşullarda tasarımı yapan kişiye uyarı ve hata mesajları ile bilgi vermektedir. Tüm bu hataların düzeltilmesi ile doğru sonuca ulaşılıp endüstriyel anlamda belirtilen koşullarda sorunsuz kullanılabilecek ısı değiştirici tasarlanabilmektedir. Bu da sorunları daha tasarım aşamasında çözmeye ve gerekli düzeltmeleri

yapmaya yardımcı olur. Asos Proses Makina olarak ısı değiştirici tasarımında Aspen programının EDR modülü kullanılmaktadır ve bu bildiri de bu program ile yapılan örnek bir tasarım çözümlenecektir.

Yöntem

Aspen programının EDR modülü herhangi bir sorunda veya problem olabilecek koşullarda tasarımı yapan kişiye uyarı ve hata mesajları ile bilgi vermektedir. Tüm bu hataların düzeltilmesi ile doğru sonuca ulaşılıp endüstriyel anlamda belirtilen koşullarda sorunsuz kullanılabilecek ısı değiştirici tasarlanabilmektedir. Bu da sorunları daha tasarım aşamasında çözmeye yardımcı olur. Aynı zamanda yanlış hesap yapılmasının da önüne geçilmesini sağlanmaktadır [5]. Tasarlanan bu ısı değiştiriciler endüstriyel tesislerde program çıktılarıyla aynı değerleri verdiği için bu program seçilmiştir. Gövde boru tipi ısı değiştiricilerde dikkat edilmesi gereken en önemli konulardan biri kullanılan akışkanın gövdeden mi, yoksa boru kısmından mı geçmesinin daha faydalı olacağının belirlenmesidir. Kirlilik oluşturan akışkanların boru kısmından geçirilmesi uygun olur. Çünkü bu akışkanlar gövde tarafından geçirildiğinde, boruların erişilemez aralarını temizlemek zor olmaktadır. Sıvıdan buhara veya buhardan sıvıya faz geçişleri olan akışkanlarda ise bu akışkanların gövde kısmından geçirilmesiyle, daha yüksek kesit alanında buhar için daha fazla boş alan sağlanır ve basınç düşüşü minimum düzeye indirilir [7]. Ekonomik olarak yatay ısı değiştiricileri daha ekonomik çıkmaktadır. Boru çapları standart et kalınlıklarına göre seçilmelidir. Çünkü standart dışı olan et kalınlıkları özel üretime gireceği için maliyeti arttırmaktadır. Programın verdiği sonuçlar sayesinde gerekli boru sayısı, ısı değiştiricinin boyutları ve bu sayede ne kadar yer kaplayacağı hesaplanabilir [8].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Asos

Heat Exchanger Specification Sheet

1	Müşteri:										
2	Ürün :	Konum:									
3	Ekipman No:	Tip :									
4	Tarih :	Proje No:	Revizyon No :								
5	Tasarımı Yapan :										
6	Size : 489 - 2290	mm	Type: BEM	Vertical			Connected in: 1 parallel		1 series		
7	Surf/unit(eff.)	17,8	m²	Shells/unit 1			Surf/shell(eff.)		17,8	m²	
8	PERFORMANCE OF ONE UNIT										
9	Fluid allocation			Shell Side			Tube Side				
10	Fluid name			steam			solution				
11	Fluid quantity, Total		kg/h	2818			255200				
12	Vapor (In/Out)		kg/h	2818	0		0	0			
13	Liquid		kg/h	0	2818		255200	255200			
14	Noncondensable		kg/h	0	0		0	0			
15											
16	Temperature (In/Out)		°C	143,68	142,36		100	107			
17	Bubble / Dew point		°C	143,68 / 143,68	142,45 / 142,45		/	/			
18	Density Vapor/Liquid		kg/m³	2,12 /	2,05 / 923,55		/ 1142,91	/ 1139,68			
19	Viscosity		cp	0,0139 /	0,0138 / 0,2062		/ 0,5594	/ 0,5044			
20	Molecular wt, Vap			18,01	18,01						
21	Molecular wt, NC										
22	Specific heat		kcal/(kg-C)	0,5546 /	0,5526 / 1,0113		/ 0,8024	/ 0,8039			
23	Thermal conductivity		kcal/(h-m-C)	0,025 /	0,025 / 0,594		/ 0,506	/ 0,516			
24	Latent heat		kcal/kg	507,65	508,53						
25	Pressure (abs)		kgf/cm²	4,079	3,945		2,039	1,999			
26	Velocity (Mean/Max)		m/s	8,25 / 17,65			0,82 / 0,82				
27	Pressure drop, allow./calc.		kgf/cm²	0,265	0,134		0,408	0,04			
28	Fouling resistance (min)		m²-h-C/kcal	0			0	0 Ao based			
29	Heat exchanged 1434656		kcal/h				MTD (corrected) 39,37			°C	
30	Transfer rate, Service 2052,6			Dirty 2055,7			Clean 2055,7			kcal/(h-m²-C)	
31	CONSTRUCTION OF ONE SHELL						Sketch				
32				Shell Side			Tube Side				
33	Design/Vacuum/test pressure		kgf/cm²	5,099 /			3,059 /				
34	Design temperature		°C	145			145				
35	Number passes per shell			1			1				
36	Corrosion allowance		mm	3,18			0				
37	Connections	In	mm	1 152,4 / -			1 203,2 / -				
38	Size/Rating	Out		1 25,4 / -			1 203,2 / -				
39	Nominal	Intermediate		/ -			/ -				
40	Tube #: 62	OD: 42	Tks. Average 1,24	mm	Length: 2290	mm	Pitch: 52,5	mm	Tube pattern:30		
41	Tube type: Plain		Insert:None		Fin#:	#/m	Material:Monel				
42	Shell Carbon Steel	ID 488,95	OD 508	mm	Shell cover -						
43	Channel or bonnet	Carbon Steel			Channel cover -						
44	Tubesheet-stationary	Carbon Steel	-		Tubesheet-floating -						
45	Floating head cover	-			Impingement protection None						
46	Baffle-cross Carbon Steel	Type	Single segmental	Cut(%d) 22,1	Verti Spacing: c/c 100	mm					
47	Baffle-long -	Seal Type			Inlet 245,48	mm					
48	Supports-tube	U-bend	0	Type							
49	Bypass seal		Tube-tubesheet joint	Expanded only (2 grooves)(App.A 'i')							
50	Expansion joint	-	Type None								
51	RhoV2-Inlet nozzle 831		Bundle entrance 824		Bundle exit 265	kg/(m-s²)					
52	Gaskets - Shell side	-	Tube side	Flat Metal Jacket Fibe							
53	Floating head	-									
54	Code requirements	ASME Code Sec VIII Div 1		TEMA class R - refinery service							
55	Weight/Shell	1002,7	Filled with water 1540,7	Bundle 436,9	kg						
56	Remarks										

Gelişen teknoloji ile birlikte bilgisayar programları mühendislere birçok fayda ve kolaylıklar sağlamaktadır. Asos Proses Makina Sanayi ve Tic. A.Ş. kurduğu tesislerde kullanılan ısı değiştiricilerinin tasarımında Aspen programının EDR modülü kullanılmaktadır. Bu sayede yanlış imalat ve uygulama yapılmasının önüne geçilmesini sağlanmaktadır [2]. Şekildeki sonuç çıktısına bakıldığında 255200 kg/saat akış hızında bir çözeltiyi 100 oC' den 107 oC'ye ısıtmak için 2290 mm uzunluğunda 42 mm dış çapa sahip 62 adet boru kullanılması gerektiği bulunmuştur. Ekipmanın boyutları ve ne kadar yer kapladığının sonucuna ulaşılacaktır. Isı değiştiricinin akışkanı ısıtmak için 4

bar a basınçta 2818 kg/saat buhara ihtiyaç duyduğu hesaplanmıştır. Tasarımı yapılan ısı değiştiricinin ısı transfer alanı 17,8 m2'dir. Program yardımı ile ısı değiştiricilerin tasarımında karşılaşılabilen temel sorunlar araştırma bölümünde de bahsedildiği üzere akışkanın yanlış taraftan geçirilmesi ve programın verdiği uyarıları dikkate almayıp tasarıma devam etmektir [3,4] Diğer ısı değiştirici tasarımı yapılabilen programlara göre Aspen EDR boyutlandırmayı doğru yapabilmesi bu sayede doğru yerleşimin oluşturulmasına olanak tanıması ve ısı değiştirici maliyetinin tasarım aşamasındayken hesaplanabilmesine olanak sağlamaktadır. Tüm bu hataların düzeltilmesi ile doğru sonuca ulaşılıp endüstriyel anlamda belirtilen koşullarda sorunsuz kullanılabilecek ısı değiştirici tasarlanabilmektedir. Bu da sorunları daha tasarım aşamasında çözmeye yardımcı olur. Tasarlanan bu ısı değiştiriciler endüstriyel tesislerde program çıktılarına çok yakın değerler verdiği için bu program seçilmiştir. Kütüphanesinde birçok bileşiğin özellikleri olduğu için farklı proseslerde ürünün kolaylıkla seçilebilmesine ve o ürüne özgü doğru bir eşanjör tasarlanmasını sağlamaktadır. Programın verdiği uyarı ve hatalar dikkate alındığında gerekli düzeltmeler yapılması ile tasarlanan eşanjör üretildiğinde tesiste alınan sonuçlar programın verdiği sonuçlar ile aynıdır. Bu şekilde doğru ve verimli bir eşanjör tasarlanmış olur. Ayrıca Asos Proses Makina Sanayi ve Tic. A.Ş. olarak endüstriyel olarak üretilen ısı değiştiricilerde Aspen programının EDR modülü ile tasarım yapılırken bazı konularda edinilen tecrübelere göre bazı konulara dikkat edilmektedir. Bir ısı değiştirici yatay olarak tasarlandığında boyut olarak daha küçük çıkar ve dolayısıyla dikey ısı değiştiriciye göre daha az maliyetli olur. Ekonomik olması adına standart et kalınlıklarına sahip borular kullanılmalıdır. Tasarım yaparken boru boyu 12 metre ve katları oranında küçültülerek boru seçilir. Tasarım (Design) bölümünde bir ısı değiştirici hesabı yapıldıktan sonra mekenik olarakta değerlendirilmesi yapılması için Rating/Checking ve Simulation adımları da tamamlanır. Bu adımlar sayesinde mekanik olarak vibrasyon hatası gibi hatalar görülürse bu hatalar tekrar tasarım bölümüne gidilerek düzeltilmelidir.

Anahtar Kelimeler: Ekipman tasarımı, Aspen EDR, Isı değiştirici

Kaynakça

[1] "Gövde-Boru Tipi Isı Değiştiricilerinin Bilgisayar Destekli Tasarımı" Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 16.04.2006 TEKİN S.

[2] Fraas, P. And Özışık, M. N., 1965, Heat Exchanger Design, John Wiley, New York, 386

[3] Güraras, Özbilen, 2002, Boru-gövde tipi tek fazlı ısı eşanjörlerinin bilgisayar yardımıyla tasarımı, Atatürk Üniversitesi

[4] Aspentech Customer Education Training Manual Kullanıcı El Kitabı

[5] Karaali, R., 2002, Isı değiştiricilerinin Bilgisayar Destekli Tasarımı, Antakya

[6] Praas, Arthur P., 1978, Heat Exchanger Design, McGraw-Hill, New York

[7] Palen, J. W., 1974, Heat Exchanger Sourcebook, McGraw-Hill, New York

[8] Fraas, P. And Özışık, M. N., 1965, Heat Exchanger Design, John Wiley, New York, 386

[9] Genceli, O. F.,1999, Isı Değiştiricileri., Birsen Yayınları, İstanbul, 424 s.

[10] Shah, Ronesh K., Fundamentals of Heat Exchanger Design, New York 646-671 s

[11] Varol, A. ve Varol, Y., 1991 Gövde borulu ısı değiştiricilerinin optimum boyutlandırılması. Atatürk Üni. Yayını, Yayın No: 708, Erzurum, 538 s.

ETİL LEVULİNAT ÜRETİM SÜRECİNİN İKİ REAKTİF DİSTİLASYON KOLONU KULLANARAK ENERJİ VERİMLİ TASARIMI

Aslıhan Balkan* & Devrim Kaymak

Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
aslihanbalkan@hotmail.com

Özet

En çok gelecek vaat eden biyokütle temelli 12 platform kimyasalından birisi olarak tanımlanan levulinik asitin ana türevlerinden biri olan etil levulinat, hem yüksek performans sağlayan bir yakıt katkı maddesi olması, hem de düşük NOx ve CO emisyonu sağlaması sebebiyle günümüzde önem kazanmaktadır. Bunun yanında, biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin üretiminde kullanılmasıyla pazar payının gelişimi bakımından da umut vaat etmektedir. Ancak reaksiyon hammaddelerinden birisi olan etanolün fazlasıyla, reaksiyonun ikinci ürünü olan suyun azeotropik bir karışım oluşturması nedeniyle bu üretim prosesinin ayırma üniteleri oldukça enerji yoğun bir şekilde çalışmaktadır.

Bu çalışmada önerilen iki reaktif distilasyon kolonlu alternatif proses konfigürasyonuyla, ilk reaktif distilasyon kolonunda etanol fazlası kullanmaya gerek kalmadan %99,5 saflıkta etil levulinat üretilmesinin yanı sıra, oluşan suyun ikinci bir reaktif distilasyon kolonunda etilen oksit ile reaksiyona girerek tükenmesiyle azeotropik karışım oluşumunun önüne geçilmesi ve aynı zamanda %99,5 saflıkta etilen glikol elde edilmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışmada önerilen proses konfigürasyonu, Aspen Plus simülasyon programı yardımıyla toplam yıllık maliyeti minimize edilecek şekilde optimize edilmiştir. Son olarak, optimize edilen proses konfigürasyonu için bir kontrol sistemi tasarlanarak, çeşitli bozanetkenlere karşı tasarlanan kontrol yapısının gürbüzlüğü test edilecektir.

Problem Durumu

Fosil yakıt kaynaklı çevresel sorunların giderek artması, endüstri ve akademinin geleneksel yakıtlara alternatif yeşil yakıtlar ve yakıt katkıları konusundaki ilgisini de artırmakta ve bu alanda yapılan araştırmalar çoğaltmaktadır. Bunun bir parçası olarak, biyokütle kaynaklı levulinik asit türevi olan etil levulinat, son dönemde bir biyoyakıt katkısı olarak ulaşımdan kaynaklı kirlenmenin çevresel etkilerini önemli ölçüde azaltmaya yönelik önemli bir alternatif olarak öne çıkmaktadır.

Ancak etil lavulinat üretiminde açığa çıkan suyun etanol ile oluşturduğu azeotropik karışım, biyolojik temelli etil lavulinat üretim prosesinin maliyetini olumsuz etkileyen bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu azeotropun varlığı, prosesteki saflaştırma işlemini enerji yoğun ve maliyetli bir işlem

haline getirmektedir [1-4]. Bu nedenle, etil lavulinatın yaygın bir şekilde ticarileşebilmesi için üretim prosesinin ekonomik bir hale getirilmesi gerekmektedir.

Bu noktada, sistemde reaksiyon sonucu oluşan suyun, prosese eklenecek bir reaktif distilasyon kolonunda etilen oksit ile reaksiyona girmesi sonucu tüketilebilecek olmasının çeşitli kazanımları olacaktır [5-6]. Reaksiyon sonucu suyun tüketilmesi sayesinde, hem sistemdeki azeotroplar kırılarak ürünün daha kolay ve düşük maliyetle saflaştırılması sağlanacak hem de katma değeri olan bir yan ürün (etilen glikol) üretilebilecektir.

Bu çalışmada, istenilen saflıkta etil levulinat üretimi için yukarıda belirtilen hitopez temelinde alternatif bir proses konfigürasyonunun geliştirilmesi, bu tasarımın literatürdeki alternatiflerle teknoekonomik olarak karşılaştırılması ve dinamik olarak kontrolünün sağlanması için uygun bir kontrol yapısının tasarlanması amaçlanmaktadır.

Yöntem

Prosesin yatışkın hal tasarımı için Aspen Plus simülasyon programı kullanılacaktır. Bu simülasyonlar, sıralı modüler çözüm algoritması yaklaşımıyla gerçekleştirilecektir. Simülasyon çalışmalarında kullanılacak bileşenler ve özellikleri (fiziksel, termodinamik ve taşınım) simülatörün bileşen veri bankasında mevcutsa doğrudan oradan alınacaktır. Veri bankasında bulunmayan bileşen ya da özellik olması durumunda, yapıtaşı kimyasal grup ve bağlardan yola çıkarak bileşene ait fiziksel özelliklerin oluşturulmasına dayanan grup katkı yöntemi kullanılacaktır. Simülasyonda kullanılan termodinamik model, karar ağacı yardımıyla NRTL olarak seçilmiştir. Prosesin ekonomik optimizasyonu için amaç fonksiyonu olarak sabit yatırım (CAPEX) ve işletme (OPEX) maliyetlerinin bileşimi olan toplam yıllık maliyet (TAC) kullanılacaktır. Bu çalışmada amaç fonksiyonunun minimum değeri, duyarlılık analizi yardımıyla ızgara arama yöntemi kullanılarak aranacaktır. Buradaki yöntemle çok boyutlu, yani çok parametreli bir ızgara arama yürütülecektir.

Çalışmanın sonraki aşamasında, prosesin dinamik simülasyonu Aspen Dynamics programı yardımıyla oluşturulacaktır. Bu çalışmada tasarlanacak kontrol yapıları için dağıtılmış kontrol sistemleri dikkate alınacaktır. Bunun için öncelikle prosesin kontrol serbestlik derecesi belirlenecek, daha sonra tanımlanan kontrol ve manipüle edilen değişkenler bağıl kazanç oranı (RGA) yardımıyla eşleştirilerek çok döngülü bir kontrol sistemi geliştirilecektir. Kontrolör parametreleri, röle geri besleme testi (ATV) kullanılarak hesaplanacaktır. Sıcaklığı kontrol edilecek raflar, tekil değer ayrışması (SVD) yöntemiyle bulunacaktır. Kontrol sistemlerinin gürbüzlüğü, farklı bozanetkenler yardımıyla test edilecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

İki reaktif distilasyon kolonu içeren proses konfigürasyonunun tasarımı Aspen Plus simülasyon programı kullanılarak yapılmış ve yüksek saflıkta iki ürün elde edilmiştir. İlk kolonda hammadde olarak her biri 100 kmol/h saat debiyle sisteme beslenen etanol ve levulinik asit kullanılmıştır. Kolonun taban akımından ana ürün olarak 100 kmol/h debiyle %99,5 molar saflıkta etil levulinat elde edilmiştir. Bu distilasyon kolonunun tepe akımından 100 kmol/h debiyle yaklaşık %99,5 molar saflıkta alınan su ise

etilen oksit ile birlikte ikinci reaktif distilasyon kolonuna beslenmiştir. Buradaki etilen oksit debisi, ilk kolonun tepesinden alınan su miktarına bağlı olarak belirlenmiştir. Bu kolonda su ve etilen oksidin reaksiyona girmesiyle oluşan etilen glikol, tabandan %99,5 molar saflıkta bir yan ürün olarak alınmıştır.

Tasarlanan prosesin maliyet açısından optimum hale getirildiği durumda ilk kolonun toplam raf sayısı 49 olarak belirlenmiştir. Bu tasarımda levulinik asit 5. raftan, etanol ise 29. raftan kolona beslenmektedir. İşletme basıncı 1 atm olan kolonda reaksiyon 6. ve 47. raflar arasında gerçekleşmektedir. Kolon tabanından %99,5 molar saflıkta ürün alabilmek için gerekli riflaks oranı 0,15 ve reboyler ısıl yükü 2206,65 kW olarak hesaplanmıştır. Bu şartlarda çalışan kolonun çapı 1.34 m'dir.

Optimize edilen ikinci kolonun toplam raf sayısı ise 5 olarak belirlenmiştir. İlk kolonun tepesinden alınan su ağırlıklı akım 2. raftan, taze etilen oksit ise 3. raftan kolona beslenmektedir. İşletme basıncı 3,5 atm olan bu kolonda reaksiyon 2. ve 4. raflar arasında gerçekleşmektedir. Kolon tabanından %99,5 molar saflıkta ürün alabilmek için gerekli riflaks oranı 214,40 ve ihtiyaç duyulan reboyler ısıl yükü 439,49 kW olarak hesaplanmıştır. Bu kolonun boyutlandırma hesaplamalarına göre çapı 0,51 m'dir. Optimize edilen bu proses konfigürasyonuna ait toplam yıllık maliyet (TAC) değeri ise 1.117.744 $ olarak hesaplanmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından MGA-2023-44727 nolu proje ile finansal olarak desteklenmiştir

Anahtar Kelimeler: Etil Levulinat Üretimi, Etilen Glikol, Reaktif Distilasyon, Enerji Verimli Proses Tasarımı, Proses Optimizasyonu, Simülasyon

Kaynakça

1. Novita F.J., Lee H., Lee M. (2017). “Energy Efficient Design of Ethyl Levulinate Reactive Distillation Process via Thermally Coupled with External Heat-Integrated Arrangement”, Industrial & Engineering Chemistry Research, Washington.
2. Novita F.J., Lee H., Lee M. (2018). “Reactive distillation with pervaporation hybrid configuration for enhanced ethyl levulinate production”, Elsevier, Chemical Engineering Science 190, 297-311.
3. Vázquez-Castillo J, Contreras-Zarazúa G, Segovia-Hernández J, Kiss A. (2019). “Optimally designed reactive distillation processes for eco-efficient production of ethyl levulinate” Journal of Chemical Technology & Biotechnology.John Wiley & Sons Ltd.
4. Wu K., Li H., Li X., Han W., Guo C., Gao X. (2021). “Inter-integration reactive distillation with vapor permeation for ethyl levulinate production: Modeling, process analysis and design”. Elsevier, Chemical Engineering Science 245, 116962.
5. Tavan Y., Hosseini S.H. (2013). “A novel integrated process to break the ethanol/water azeotrope using reactive distillation – Part I: Parametric study”, Separation and Purification Technology 118, 455–462.

6. Devrim B. Kaymak. (2019). “Design and Control of an Alternative Bioethanol Purification Process via Reactive Distillation from Fermentation Broth”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 58, 1675-1685.

AKIŞKAN YATAK GAZLAŞTIRICIDA HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ORCUTT MODELİ İLE SU GAZI REAKSİYONU DÖNÜŞÜMÜNÜN MODELLENMESİ

Hazal Öztan*, Duygu Uysal, Özkan Murat Doğan & Bekir Zühtü Uysal

Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
hazaloztan@gazi.edu.tr

Özet

Biyokütle ve atıklar sahip olduğu karbon içeriği sayesinde termokimyasal dönüşüm prosesi olan gazlaştırma ile çok verimli şekilde gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Gazlaştırma proseslerinde akışkan yataklı gazlaştırıcıların sunduğu avantajlar, biyokütle ve atıkların dünya literatüründe "waste to gas" kapsamında dönüşümüne katkı sağlamakla birlikte yeşil ekonominin öncü bileşeni olan hidrojen üretimine de en büyük desteklerden birini vermektedir. Akışkan yatak sistemlerinde çok iyi gaz-katı etkileşimi, homojen sıcaklık dağılımı ve besleme koşullarındaki esneklikler, biyokütle ve atık gazlaştırmasında daha verimli gaz üretimine yardımcı olmaktadır. Akışkan yatağın hidrodinamik tasarımı ile gerçekleşmesi beklenen reaksiyona bağlı olarak reaktantların deneysel adımdan önce dönüşümünün modellenmesi, gazlaştırmanın parametrik olarak daha kısa sürede ve daha fazla koşulda işletilebilmesine olanak vermektedir. Bu çalışma kapsamında, bir biyokütle ya da atık gazlaştırma tesisi için kullanılması planlanan 5,8 m yatak boyunda ve 4 m çapa sahip, yatak malzemesi olarak silika kum kullanılan ve akışkanlaştırıcı gaz olarak 800°C'de su buharı ile işletilen bir akışkan yatağın hidrodinamik tasarımı gerçekleştirilmiştir. Hidrodinamik boyutlandırmanın ardından, sentez gazı üretiminin temel reaksiyonu olan su gazı reaksiyonunu esas alarak hidrojen üretimi gerçekleştiren akışkan yataktaki dönüşüm (XA) Orcutt modeli ile modellenmiştir. Orcutt modeline göre heterojen gaz fazı reaksiyon dönüşümü 0,993 olarak belirlenmiştir. Buna göre yıllık 8000 saat çalışacak akışkan yatak hidrojen üretim kapasitesi 1035 ton/yıl olarak hesaplanmıştır.

Problem Durumu

Hidrojen, insanoğlu için daha temiz ve sürdürülebilir bir dünya inşâ etmeye yönelik önemli potansiyeli nedeniyle artık önde gelen enerji sistemleri ve çok amaçlı endüstriyel hammaddenin gelecekteki formu olarak kabul edilmektedir. Günümüz enerji ekonomisinin hidrojene verdiği önem, küresel ısınmanın önüne geçilmesi için karbon salımlarının azaltılması yönündeki adımlarla daha da artmıştır. 2015'te imzalanan Paris İklim Anlaşması ile başlayan "sıfır karbon emisyonu-net zero emission" kapsamındaki çalışmalar hız kazanmıştır. Bu kapsamda Bloomberg New Energy Finance'a göre küresel ısınmayı 1,5°C'lik artışın altında tutmak için 2050 yılına kadar gerekli küresel enerji ihtiyacının %7 ile %24'ü yenilebilir hidrojen ile karşılanacaktır [1]. Aynı şekilde Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) 2021'de yayınladığı Global Hydrogen Review raporuna göre, sıfır karbon emisyonu için 2050 yılına kadar hidrojen ve hidrojen üretim sistemlerine duyulan ihtiyaç artacaktır [2]. Hidrojen üretim prosesleri içinde termokimyasal dönüşüm prosesleri, reforming, gazlaştırma, piroliz, biyokütle esaslı sıvı reforming,

süperkritik su reforming ve termokimyasal su ayırma (water splitting) süreçlerini içermektedir. Bu süreçler içinde gazlaştırma prosesleri orta ve büyük ölçekli üretimin gerçekleşebildiği, iyi bilenen ve günümüzde işletilebilirliği son derece gelişmiş sabit ve akışkan yataklı gazlaştırıcılara sahip sistemlerdir [3]. Akışkan yataklarda biyokütle ve atıkların dönüşümünün kimyasal reaksiyonlarının modellenmesi oldukça zordur. Gazlaştırma reaksiyonları sonucu oluşan farklı ürünler, işletme sıcaklığı, yatağa beslenen gazlaştırıcı ve akışkanlaştırıcı gaz türü ve hızı, partikül boyutu, yakıtın içeriği gibi pek çok parametre akışkan yatağın boyutlandırması ve dönüşümün (XA) modellenmesinde büyük zorluklara neden olmaktadır [4]. Yapılan bu çalışmada, biyokütle ve atıklardaki karbon dönüşümünü ve hidrojen üretimini desteklemek amacıyla bir akışkan yataklı gazlaştırıcının hidrodinamik tasarımı gerçekleştirilmiştir. Yatakta biyokütle ve atık gazlaştırması amaçlandığından karbonun dönüşümü için temel reaksiyon olarak su-gazı reaksiyonu esas alınmış ve yatakta emülsiyon fazındaki dönüşüm değeri Orcutt modeli ile modellenerek belirlenmiştir.

Yöntem

Modelleme çalışmasının yapılabilmesi için akışkan yatağın hidrodinamik olarak tasarımının yapılması esastır. Bu nedenle, hidrojen üretimi gerçekleştirecek olan akışkan yataklı gazlaştırıcının hidrodinamik tasarımı yapılmıştır. Hidrodinamik tasarımda yatak malzemesi özellikleri (silika kum) ve akışkanlaştırıcı gaz (su buharı) özellikleri kullanılarak Kunii-Levenspiel tasarım yaklaşımı temel alınarak gaz, kabarcık davranışı belirlenmiştir [5-6-7]. Yardımcı ekipmanlardan gaz dağıtıcıda ve yüksek verimli siklondaki basınç düşüşü değerleri de tasarımsal olarak hesaplanmıştır. Sistemde gerekli kompresör gücü de hesaplanarak Orcutt model çalışmasına geçilmiştir.

Akışkan yatakta gerçekleştirilen reaksiyonlarda meydana gelen kütle transferinin ve dönüşümün hesaplanması adına reaktör modelleri kabarcıklanma ve iki-faz modeli olarak sınıflandırılmıştır. İki-faz modeli, akışkan yatak içinde kabarcık ve emülsiyon fazlarının bulunduğunu ifade eder. İki-faz modelleri içinde Orcutt modeli ile toplam dönüşümün hesaplanabilmektedir [8]. Orcutt modeli, tersinmez ve 1. mertebe bir reaksiyon için Eş. 1'deki gibi ifade edilmiştir [9].

$$C_{A,\text{çıkış}}/C_{A,0} = \frac{1+\beta\, e^{-x}\,(k_1'-1)}{1-\beta\, e^{-x}+k_1'} \qquad (1)$$

Orcutt modelinin kabarcık ve emülsiyon fazları için bazı kabulleri mevcuttur. Bu çalışmada Orcutt modeli için: kabarcık fazı piston akış rejimindedir, emülsiyon fazında gaz mükemmel karışmaktadır, kabarcıkta hiç katı partikül bulunmaz ve reaksiyon gerçekleşmez, gaz yoğunluğu ve viskozitesi gibi akışkan özellikleri sabittir, yataktaki gazın "β" kadarı kabarcık fazına, "1-β" kadarı emülsiyon fazına girmekte ve yatak yüksekliğince sabit kalmaktadır, ve δ, a ve kbe, yatak yüksekliğinden etkilenmez ve sabittir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan çalışma sonucunda, yıllık kapasitesi 1035 ton hidrojen olan ve sabit işletme sıcaklığında (800°C) çalışan bir kabarcıklı akışkan yatak tasarımı yapılmış ve reaksiyon dönüşümü Orcutt modeli

ile modellenerek 0,993 olarak belirlenmiştir. Orcutt modeline göre dönüşüm 1. mertebeden ve tersinmez reaksiyon için belirlenmiştir. Dönüşüm değerinin belirlenmesinde en önemli parametre kabarcık fazına giren gaz kesrinin (β) çok küçük olmasıdır. Çünkü, Orcutt modeline göre kabarcık fazında reaksiyon gerçekleşmemektedir. Bu nedenle, emülsiyon fazına gaz ne kadar çok gönderilirse reaksiyona girmesi o kadar çok desteklenmiş olmaktadır. Bu durum, akışkan yatağın hidrodinamik tasarımındaki gaz hızlarının ve boyutlandırmanın ne kadar dikkatli yapılması gerektiğini göstermektedir. Hidrodinamik tasarım ile yatak içindeki kütle transferi birbirine son derece bağlıdır. Gaz- katı etkileşiminin ve bu fazlar arasında kütle transferinin gerçekleştiği akışkan yatak uygulamalarında, yatak içindeki kabarcık-emülsiyon fazları arasındaki direnç kütle transferini kontrol etmektedir. Orcutt modeline göre reaksiyon emülsiyon fazında gerçekleşmektedir. Buna göre, emülsiyon fazında reaksiyona girerek konsantrasyonu azalan su buharı için kabarcık fazından kütle transferi gerçekleşmektedir. Kabarcık fazı davranışı piston akışlı reaktör (PFR) gibi davranmakta iken emülsiyon fazı davranışı ise akışkan yataktaki çok iyi akışkanlaşma ve karışım sayesinde sürekli karıştırmalı tank reaktör (CSTR) gibidir. Orcutt modeline göre kabarcık fazındaki su buharının molar akış hızındaki değişim, kabarcık fazı ile emülsiyon fazı arasındaki kütle transferine eşit olmaktadır. Ancak, emülsiyon fazındaki su buharı için madde denkliği kurulduğunda bu faza giren ve çıkan molar akışları farkına, kabarcık fazından kütle transferi ile gelen su buharı miktarı da eklenmelidir. Bu durumda, reaksiyona giren su buharı miktarı giren ve çıkan molar akışları arasındaki farkın ve kabarcık fazından gelen miktarın toplamına eşit olmalıdır. Hidrodinamik tasarımda U0/Umf oranı kabarcık ve emülsiyon fazlarına ne kadar gaz girişi olacağını belirlemektedir. Eğer $\beta \rightarrow 0$ olursa kabarcık fazına hiç su buharı girişi olmayacağı anlamına gelir ki bu durumda tüm gaz emülsiyon fazına geçerek CSTR gibi davranan bir akışkan yatak durumu söz konusu olacaktır. Bu durumda, boş kolon hızı ve β artarsa Orcutt modeline göre dönüşümün CSTR dönüşüm değerlerinden daha düşük değerlerde olması beklenmelidir. Boyutsuz 1. mertebe reaksiyon sabiti (k1'), Damköhler sayısı olarak dikkate alındığında akışkan yatak içindeki dönüşüm hızını kontrol eden mekanizmanın hidrodinamik mi yoksa kinetik mi olduğu açıkça anlaşılabilir. Yatak içi hidrodinamik etkiler azaldıkça dönüşümü kontrol eden mekanizmanın kinetik etkiler olacağı açıktır. Dönüşümün modellenmesinde tercih edilen Orcutt modeli kabulleri ile diğer iki-faz modellerinin kabulleri incelenmeli ve dönüşüm ile kütle transferi davranışı karşılaştırılmalıdır. Modellerin karşılaştırılması, kısa sürede ve maliyetsiz olarak hidrojen üretimi için gerekli optimum gazlaştırma koşullarının belirlenmesine ve gazlaştırıcı tasarımının yapılmasında araştırmacılara olanak verecektir.

Anahtar Kelimeler: Akışkan yatak; Orcutt modeli; Hidrojen; Biyokütle; Atık

Kaynakça

[1] Finance BNE. Hydrogen economy outlook: key messages, https://about.bnef.com/blog/hydrogen-economy-offers-promising-path-todecarbonization/; 2020 [Erişim Tarihi: 19 Mart 2023]

[2] IEA. Global Hydrogen Review, https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021; 2021[Erişim Tarihi: 19 Mart 2023]

[3] Tapaskar RP, Revankar PP, Ganachari SV, Yaradoddi JS. Conventional and Renewable Energy-Based Hydrogen Production. In: Martínez LMT, Kharissova OV, Kharisov BI, editors. Handbook of Ecomaterials. Cham: Springer International Publishing; 2018, p. 1-17.

[4] Yang M, Mousavi SM, Fatehi H, Bai X-S. Numerical simulation of biomass gasification in fluidized bed gasifiers. Fuel 2023;337:127104. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127104

[5] Kunii D, Levenspiel, O. Fluidization Engineering. ABD: Buterworth- Heinemann Series in Chemical Engineering; 1991.

[6] Geldart D. Gas Fluidization Technology. First ed. Great Britain: Wiley-Interscience Publication; 1986.

[7] Sinnot R, K. Chemical Engineering Design. Swansea: Coulson snd Richardson's Chemical Engineering Series; 2005

[8] Uysal BZ, Uysal D. Akışkan Yataklar. Ankara: Gazi Kitabevi; 2022

[9] Orcutt JC, Davidson JF, Pigford RL. Reaction time distribution in fluidized bed catalytic reactors. Chemical Engineering Program Symposium 1962;58(38):1-15.

İKİ AŞAMALI STOKASTİK KARMA TAM SAYILI DOĞRUSAL OLMAYAN PROGRAMLAMA İLE MİKRO ŞEBEKE TASARIMI VE ÜRETİM PLANLAMASI

Handan Akülker [1,*] & Erdal Aydın [2]

[1] Kimya Mühendisliği Ondokuz Mayıs Üniversitesi
[2] Kimya ve Biyoloji Mühendisliği Koç Üniversitesi
handan.akulker@omu.edu.tr

Özet

Mikro şebekelerin optimum tasarımı ve planlamasında belirsizlikleri ele almak için iki aşamalı stokastik programlama kullanılır. İlk aşama dizayn karar düzeyinde değişkenlerinden, ikinci aşama ise operasyonel düzeyde karar değişkenlerinden meydana gelir. Bu çalışmada, Hatay'daki bir lokasyonun ısı ve elektrik talebini karşılamak üzere çoklu enerjili bir mikro şebeke kurmak için gerekli optimum ekipman seçimi yapılmaktadır. Aday ekipmanlar iki adet rüzgar türbini çiftliğinden, iki adet güneş paneli düzeneğinden, üç adet kombine ısı ve güç jeneratöründen, iki adet entegre gazlaştırma kombine çevrimden, iki adet konvansiyonel güç jeneratöründen, birer adet ısı ve elektrik depoloma biriminden, bir adet ısı pompasından, bir adet biyo-kütle yakıtlı jeneratörden ve iki adet biyo-gazlaştırıcıdan oluşmaktadır. Amaç fonksiyonu, mikro şebekeye ait toplam yıllıklaştırılmış maliyetin minimize edilmesidir. Modele 16 adet senaryo tanıtılmıştır. Her bir senaryo farklı verilere (saatlik rüzgar hızı, güneş radyasyonu ve hava sıcaklığı), karbondioksit düzenleme politikası (karbondioksit ticareti ya da emisyon vergilendirmesi) ve karbondioksit fiyatına sahiptir. Optimizasyon modeli GAMS programında oluşturulmuş ve DICOPT ile çözülmüştür. Model iki adet entegre gazlaştırma kombine çevrimi ve bir adet kombine ısı ve güç jeneratörünü optimum tasarım için seçmiştir. Toplam yıllıklaştırılmış maliyet 179,6 milyon dolar olarak hesaplanmıştır.

Problem Durumu

Küresel ısınma ve iklim değişikliği, Paris Anlaşması'nın imzalandığı 2016 yılından bu yana dünya çapında öncelikli konular olmuştur. Paris Anlaşması, ülkeleri iklim değişikliği konusunda yasal olarak bağlayıcı yaptırımlar uygulamaya zorlamaktadır. Ana hedef, net sıfır emisyona ulaşmak ve yakın gelecekte küresel ısınmayı 1,5 °C ile sınırlamaktır. Karbondioksit emisyonu için iki ana düzenleme politikası tartışılmıştır. Bunlar, karbon emisyonu vergilendirmesi ve üst sınır ve ticaret sistemidir. Karbon emisyonu vergilendirmesi, enerji üreticilerine karbondioksit emisyonu için vergi getirirken, üst sınır ve ticaret sistemi, karbondioksit emisyon limitlerinin satılmasına veya satın alınmasına izin verir [1,2].

Mikro şebekeler, depolama sistemlerini, yükleri ve rüzgar türbinleri, güneş panelleri, kombine ısı ve güç jeneratörleri gibi dağıtık jeneratörler içeren güç ağlarıdır. Yenilenebilir kaynaklı jeneratörlerin yenilenemeyen kaynaklı jeneratörlerle entegrasyonu, enerji talebini karşılamak için ekonomik ve çevre

dostu çözümler sunmaktadır. Mikro şebekeler bağımsız veya şebekeye bağlı modda çalışabilir. Çoklu enerjili mikro şebekeler, güneş, rüzgar, hidro, biyokütle, petrol, gaz ve kömür gibi farklı enerji kaynaklarını içerir [3,4].

Çoklu enerjili optimum konfigürasyonu ve programlanması, karbondioksit emisyonlarını azaltarak enerji verimliliğini artırabilir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının ve talep profillerinin karmaşıklığı ve kesintili olması nedeniyle hala zordur. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kesintili olması, kaynakların fiyatları ve talep ile ilgili belirsizlikler genellikle iki aşamalı stokastik karma tam sayılı programlama kullanılarak ele alınır. Ekipmanlara ait operasyonel modellerde doğrusal olmayan özellikler vardır. Bu modellerin doğrusallaştırılması, gerçek koşulların yakalanması açısından çeşitli hesapsal kayıplara sebep olabilir. Bu nedenle bu çalışmada, özellikle karma tam sayılı doğrusal olmayan programlama tercih edilmiştir [5,6,7].

Yöntem

Çalışmada iki aşamalı stokastik karma tam sayılı doğrusal olmayan programlama kullanılarak, Hatay'daki bir lokasyonun ısı ve elektrik talebinin karşılanması için bir çoklu-enerjili mikro şebeke tasarlamak için gerekli optimum ekipman seçimi yapılmaktadır. Modelin amaç fonksiyonu, mikro şebekeye ait toplam yıllıklaştırılmış maliyetin minimize edilmedir. Modele iki adet rüzgar türbini çiftliği, iki adet güneş paneli düzeneği, üç adet kombine ısı ve güç jeneratörü, iki adet entegre gazlaştırma kombine çevrimi, iki adet konvansiyonel güç jeneratörü, birer adet ısı ve elektrik depoloma birimi, bir adet ısı pompası, bir adet biyo-kütle yakıtlı jeneratörü ve iki adet biyo-gazlaştırıcı aday ekipman olarak tanıtılmıştır. Ayrıca, farklı mevsimsel verilere (saatlik rüzgar hızı, hava sıcaklığı ve güneş radyasyonu verileri), karbondioksit düzenleme politikalarına (karbondioksit ticareti ve emisyon vergilendirmesi) ve karbondioksit fiyatlarına dayalı 16 adet senaryo üretilmiş ve optimizasyon modeline tanıtılmıştır.

Optimizasyon modeli GAMS programında oluşturulmuş ve DICOPT çözücüsü kullanılmıştır. DICOPT'taki karma tam sayılı programlama çözücüsü CPLEX, doğrusal olmayan programlama çözücüsü CONOPT olarak belirlenmiştir. Mutlaka ve göreceli sonlandırma toleransları 0,001 olarak girilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Optimizasyon modeli iki adet entegre gazlaştırma kombine çevrimi ve bir adet kombine ısı ve güç jeneratörünü optimum tasarım için seçmiştir. Entegre gazlaştırma kombine çevrimlerin anma güçleri 50 MW ve kombine ısı ve güç jeneratörünün anma gücü ise 105 MW olarak belirlenmiştir.

Her iki karbondioksit emisyonu düzenleme politikasına dayanıklı tasarım, rüzgar türbinleri ya da güneş panelleri gibi yenilebilir kaynaklı ve neredeyse sıfır karbondioksit emisyonlu jeneratörleri seçmemiştir. Bunun nedeni, bu enerji kaynaklarının sürekli olamaması olabilir. Örneğin, rüzgar türbinleri bazı rüzgar hızlarının altında elektrik üretemezler. Ya da güneş panelleri geceleri güneş radyasyonunun sıfır olduğu

durumlarda elektrik üretemezler. Ayrıca, hem rüzgar türbinleri hem de güneş panelleri için kurulum maliyetleri oldukça yüksektir.

Öte yandan, biyo-kütle yakıtlı jeneratör ya da biyo-gazlaştırıcı jeneratörler optimizasyon modeli tarafından seçilmemiştir. Bu tip jeneratörler, yakıt olarak atık odun kullanır. Aslında operasyonel maliyetlerinin düşük olması beklenir; fakat odunun ısıl değeri kömür ya da doğalgazdan oldukça düşük olduğundan aynı enerjiye üretmek için miktar olarak kömür ya da doğalgazdan daha fazla tüketilmesi gerekmektedir. Bu da operasyonel maliyetleri arttırıp ekipman seçimini engellemiş olabilir.

Optimizasyon modeli entegre gazlaştırma kombine çevrimleri elektrik üretimi seçmiştir. Bu çevrimlerde kömür yakıt olarak kullanılır. Kömür gazlaştırılıp sonradan kullanıldığı için yaydığı karbondioksit miktarı, kömür yakıtlı konvansiyonel jeneratörlere oranla oldukça düşüktür. Optimizasyon modeli ısı talebini karşılamak için yalnızca kombine ısı ve güç jeneratörü seçmiştir. Isı pompası seçmemiştir. Isı pompaları fazladan elektriği kullanıp ısı üretirler. Optimizasyon modeli fazladan elektrik üretmek yerine aynı anda hem ısı hem de elektrik üreten bir sistem seçmiştir. Bunun sebebi, sistemde elektrik üretmenin ısı üretmekten daha maliyetli olması olabilir.

Optimizasyon modeli sıkı karbondioksit düzenleme politikalarına rağmen Güçten-Gaza sistemi seçmemiştir. Güçten-Gaza sistemlerdeki karbon yakalama maliyetlerinin ve üretilen sentetik doğalgazın maliyetinin yüksek olması bu sistemin kurulumunu engellemiş olabilir.

Toplam yıllıklaştırılmış maliyet 179,6 milyon dolar olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İki aşamalı stokastik programlama, karma tam sayılı doğrusal olmayan programlama, karbondioksit ticareti, karbondioksit emisyon vergisi, mikro şebeke tasarımı

Kaynakça

[1] Savaresi A. The Paris Agreement: a new beginning? J Energy Nat Resour Law 2016;34:16–26. https://doi.org/10.1080/02646811.2016.1133983.

[2] Bank TW. Carbon Pricing. https://www.worldbank.org/en/programs/pricing-carbon; [erişim: 1 Nisan 2023].

[3] Mansour-Saatloo A, Mirzaei MA, Mohammadi-Ivatloo B, Zare K. A Risk-Averse Hybrid Approach for Optimal Participation of Power-to-Hydrogen Technology-Based Multi-Energy Microgrid in Multi-Energy Markets. Sustain Cities Soc 2020;63:102421. https://doi.org/10.1016/j.scs.2020.102421.

[4] Chen JJ, Qi BX, Rong ZK, Peng K, Zhao YL, Zhang XH. Multi-energy coordinated microgrid scheduling with integrated demand response for flexibility improvement. Energy 2021;217:119387. https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119387.

[5] Yang Y, Zhang S, Xiao Y. Optimal design of distributed energy resource systems based on two-stage stochastic programming. Appl Therm Eng 2017;110:1358–70. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.09.049.

[6] Takriti S, Birge JR, Long E. A stochastic model for the unit commitment problem. IEEE Trans Power Syst 1996;11:1497–508. https://doi.org/10.1109/59.535691.

[7] Akulker, Handan, and Erdal Aydin. "Optimal design and operation of a multi-energy microgrid using mixed-integer nonlinear programming: Impact of carbon cap and trade system and taxing on equipment selections." *Applied Energy* 330 (2023): 120313.

SERPANTİN MİNERALİNDEN AMORF SİLİKA ÜRETİMİ VE ÜRETİM PROSESİNİN TEKNO-EKONOMİK ANALİZİ

Yalçın Çakan* & Mehmet Gönen

Kimya Mühendisliği Süleyman Demirel Üniversitesi
yalcin_cakan@hotmail.com

Özet

Amorf silika, lastik, kauçuk, yalıtım, kozmetik, eczacılık, gibi alanlarda ürünlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve farklı özellikler kazandırmak için kullanılan bir malzemedir (Prevention, 2005). Termal ve yaş yöntem olmak üzere endüstride iki farklı üretim prosesi mevcuttur. Amorf silika, yapısında silikat bulunduran birçok hammaddeden üretilebilir. Serpantin minerali de yapısında bulunan silikat nedeniyle amorf silika üretimi için alternatif bir hammadde olarak çalışılmıştır. Serpantin mineralinin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu amorf silika üretimi araştırılmıştır. Deney verileri sonucunda 67,3 °C sıcaklık, 4,8 M asit konsantrasyonu ve 57,0 dk. reaksiyon süresi optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Bu veriler sonucunda reaksiyon dönüşümü % 91,6 olarak hesaplanmıştır.

Serpantin-sülfürik asit reaksiyonu sonucu amorf silika üretim prosesinin teknik ekonomik analizi SuperPro Designer (Sürüm 9.0) kullanılarak yapılmıştır. Programda amorf silika üretim prosesi yıllık 4.360 ton kapasite için tasarlanmıştır. Hammadde ve nihai ürünlerin birim fiyatları piyasadan elde edilmiş ve sırası ile serpantin 20 $/ton, sülfürik asit (%98) 300 $/ton; amorf silika 2500 $/ton ve magnezyum sülfat çözeltisi ise 60 $/ton olarak programa tanımlanmıştır. Bu veriler doğrultusunda tasarlanan amorf silika üretim tesisinde sabit yatırım ve işletme maliyetleri sırasıyla 22.601.000$ ve 18.105.000$/yıl olarak hesaplanmıştır. Tesis yatırımının geri ödeme süresi 5,7 yıl olarak belirlenmiştir.

Problem Durumu

Amorf silika üretim prosesleri, reaksiyon parametreleri ve üretimi sırasında kullanılan hammadde nedeni ile literatürde çok kez araştırılmıştır. Endüstride amorf silika üretimi iki adımda gerçekleşir. Silisyum dioksit kaynağı olan kuvars minerali yüksek sıcaklık (1100-1200°C) ve yüksek basınç altında sodyum hidroksit ile çözünerek sodyum silikat elde edilir (Ecetoc, 2006). Sodyum silikatın asit ile nötralizasyonu sonucu ise çöktürülmüş silika üretilir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen bu proseste enerji tüketimi yüksektir. Yüksek enerji tüketimi ve yüksek karbondioksit salınımı nedeniyle bu proses çevre dostu değildir (Lazaro, 2014).

Dünyada gelişmiş ülkeler sağlık ve çevre konusunda düzenledikleri yasalar ile serbest silis içeren mineral veya hammaddelerin kullanımını yasaklama yoluna gitmişlerdir. Yaş yöntem ile üretilen sodyum silikat çözeltisinde hammadde olarak kuvars minerali kullanılmaktadır. Kuvars minerali yapısında bulundurduğu serbest silisyum nedeniyle silikosiz hastalığına yol açmaktadır (Lazaro vd.,

2012). Serpantin madeninin bünyesinde serbest silis bulundurmaması silika üretiminde kuvars kumları yerine serpantin mineralinin tercih edilmesine neden olmaktadır.

Ayrıca serpantinden amorf silika üretim prosesi, ticari amorf silika üretim proseslerine oranla reaksiyonun tek adımda gerçekleşmesi ve düşük enerji tüketimi nedeniyle avantajlı kabul edilmektedir.

Yaş ve termal üretim yöntemlerinde yüksek sıcaklık gerektiren amorf silikanın düşük sıcaklıkta serpantin mineralinden üretimi amaçlanmıştır. Serpantin mineralinin içerisindeki silikayı elde etmek için çözücü olarak asit kullanılmıştır. Bu reaksiyonda amorf silika dışında yan ürün olarak magnezyum sülfat oluşmaktadır. Magnezyum sülfat tarımda gübre olarak kullanılabilecek bir üründür.

SuperPro Designer programı endüstriyel ölçekte üretimi gerçekleştirilen maddelerin tekno-ekonomik analizlerinde kullanılmaktadır. Kolemanit mineralinden sülfürik asit reaksiyonu sonucu borik asit üretim prosesindeki üretim maliyetini oluşturan parametrelerin tespiti ve etkiler bu program ile belirlenmiştir (Gönen vd., 2022). Serpantin ve sülfürik asit reaksiyonu sonucu üretilen amorf silika üretim prosesinin teknik ve ekonomik analizi SuperPro Designer programı ile yapılmıştır. Amorf silikanın üretim prosesi, projenin ilk yatırım maliyeti, tesisin yıllık işletme maliyeti ve yatırımın geri ödeme süresi belirlenmiştir. Böylece prosesin fizibilite çalışması yapılmış ve prosesin sürdürülebilirliği araştırılmıştır.

Yöntem

Çalışmada kullanılan serpantin minerali ülkemizde krom cevheri üretiminde atık olarak bulunmaktadır. Deneylerde kullanılan serpantinin kimyasal kompozisyonu XRF analizi ile, bağ yapısı ise FTIR analizi ile belirlenmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen çözeltideki Mg miktarı ICP-OES analizi ile ölçülmüştür.

Serpantin mineralinden amorf silika üretim prosesi parametreleri, çoklu optimizasyon yöntemlerinden biri olan Box-Behnken metodu ile araştırılmıştır. Serpantin-sülfürik asit deneyleri mekanik karıştırmalı cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde %10 katı /sıvı oranı, 1000 dev/dk karıştırma hızı ve 20 g -150mm altı serpantin minerali değerleri sabit tutulmuştur. Deneylerde sıcaklık 50-70-90°C, asit konsantrasyonu 3,0-4,0-5,0 M ve reaksiyon süresi 20-40-60 dk. deney parametreleri olarak seçilmiştir. Yapılan deneylerdeki a reaksiyon dönüşümü Mg konsantrasyonu üzerinden hesaplanmıştır.

Elde edilen deney verileri SuperPro Designer programına girilerek teknik ve ekonomik analiz yapılmıştır. Amorf silika üretim prosesinin simülasyonunda reaksiyonun gerçekleşeceği reaktör ünitesi, ayırma işlemleri için filtrasyon ünitesi, saflaştırma işlemi için yıkama ve kurutma üniteleri belirlenmiştir. Bu ünitelerin boru bağlantıları yapılmıştır. Laboratuvar deneylerinden elde edilen değerler bu ünitelere veri olarak girilmiştir. Ayrıca reaktör ünitesine reaksiyonun tanımlanması için serpantin, sülfürik asit gibi hammaddeler ve amorf silika, magnezyum sülfat ürünler programa tanımlanmıştır. Böylece SuperPro Designer ile kütle enerji denklikleri ve prosesin ekonomik çıktıları belirlenmiştir (Flora vd., 1998).

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Deneylerde kullanılan hammaddelerin ve elde edilen nihai ürünlerin XRF ve FTIR analizleri yapılmıştır. Serpantin mineralinin kimyasal analizi sonucu yapısında yaklaşık MgO oranı %40 olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan SiO2 içeriği de %33,22 civarındadır. Mineral içinde %5 Fe2O3 bulunmaktadır. Bu durum silikanın saflaştırılmasında dikkat edilmesi gereken bir husustur. Kızdırma kaybı ise %15-16 arasındadır. Serpantin mineralinin kimyasal analizi silisyum ve magnezyum bakımından zengin olduğunu göstermektedir. Ayrıca kızdırma kaybının yüksek olması mineralin kolay çözünmesine ve sarf edilen asit miktarının azaltılması olanak sağlamaktadır (Top ve Yıldırım, 2017).

Çalışmada farklı parametre değerlerinde (asit konsantrasyonu, sıcaklık, reaksiyon süresi) serpantin mineralinin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu %96 saflıkta amorf silika üretilmiştir. Yapılan FTIR analizi sonucu amorf silikanın yapısında Si-O-Si ve Si-O bağları gözlenmiştir. Bu analiz endüstride üretilen amorf silika ile eşleşmektedir (Musić, 2011).

Elde edilen deney verileri ile amorf silika üretim prosesinin reaksiyon dönüşümü hesaplanmıştır. Analizler sonucu bu ürünlerin amorf silika ve magnezyum sülfat çözeltisi olduğu belirlenmiştir. Deney parametreleri olarak seçilen asit konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresinin reaksiyon dönüşümüne etkisi çoklu optimizasyon yöntemi Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi ile araştırılmıştır. 50-70-90 °C sıcaklık, 3,0 – 4,0 – 5,0 M asit konsantrasyonu ve 20- 40-60 dk. reaksiyon süresi aralıklarında reaksiyon dönüşümü incelenmiştir. Yapılan 15 deney sonucunda optimum koşullar, asit konsantrasyonu 4,8 M, sıcaklık 67,3 °C ve reaksiyon süresi 57,0 dk olarak program tarafından belirlenmiştir. Bu optimum koşullar sonucu elde edilen maksimum reaksiyon dönüşümü %91,6 olarak saptanmıştır. Optimizasyon sürecinde elde edilen deney verileri SuperPro Designer programında kullanılmıştır.

Amorf silikanın üretim süreci SuperPro Designer programı kullanılarak tasarlanmıştır. 4.360 ton/yıl silika üretim prosesinin tekno-ekonomik analizi yapılmıştır. Reaksiyonun gerçekleşeceği reaktör sıcaklığı 67,3°C, reaksiyon süresi 57 dakika ve asit konsantrasyonu 4,8 M olarak prosese tanımlanmıştır. Hammadde alım fiyatı sülfürik asit için 0,30 $/kg'dır. Serpantin fiyatı ise 0,02 $/kg'dır. Amorf silikanın satış fiyatı 2,5 $/kg olarak programda kullanılmıştır. Ayrıca yan ürün olarak oluşan magnezyum sülfat içeren çözeltinin amonyak çözeltisi ile nötralize edilmesi sonucunda sıvı gübre olarak kullanılabileceği öngörülmüş ve bu ürün hesaplamada dikkate alınmıştır. Magnezyum sülfat çözeltisi fiyatı 0,06 $/kg olarak programa girilmiştir. Bu veriler doğrultusunda tasarlanan amorf silika üretim tesisinde sabit ve işletme maliyetleri sırasıyla 22.601.000 $ ve 18.105.000 $/yıl olarak hesaplanmıştır. İşletmemin ekonomik analizinde geri ödeme süresi 5,7 yıl olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Amorf Silika, Serpantin, Heterojen reaksiyonu, SuperPro Designer

Kaynakça

Ecetoc, J. 2006. Synthetic Amorphous Silica (CAS No. 7631-86-9), Report No. 51. 1-231p

Flora, J. R., McAnally, A. S., Petrides, D. 1998. Treatment plant instructional modules based on SuperPro Designer® v. 2.7. Environmental modelling & software, 14(1), 69-80. DOI:10.1016/S1364-8152(98)00059-0

Lazaro Garcia, Alberto. 2014. Nano-silica production at low temperatures from the dissolution of olivine: synthesis, tailoring and modelling. Eındhoven University of Technology, PhD Thesis, 225p, Netherlands. DOI: 10.6100/IR774494

Lazaro, A., Brouwers, H., Quercia, G., Geus, J. 2012. The properties of amorphous nano-silica synthesized by the dissolution of olivine. Chemical Engineering Journal, 211, 112-121p.

Mehmet Gönen, Dylan D. Rodene, Sandeep Panda & Ata Akcil (2022) Techno-economic Analysis of Boric Acid Production from Colemanite Mineral and Sulfuric Acid, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 43:3, 402-410, DOI: 10.1080/08827508.2021.1893721

Musić, S., Filipović-Vinceković, N., Sekovanić, L. (2011) Precipitation of amorphous SiO2 particles and their properties, Brazilian journal of chemical engineering, 28(1), 89-94p DOI: 10.1590/S0104-66322011000100011

Prevention, I. P. 2005. Large Volume Inorganic Chemicals–: Solid and Others Industry,

Soner Top, Mehmet Yildirim, (2017) Preparation of synthetic carnallite and amorphous silica from chromite beneficiation plant tailings. Gospodarka Surowcamı Mıneralnymı, 33, 5-23p DOI: 10.1515/gospo-2017-0016

YÜKSEK VERİMLİ YOĞUNLAŞTIRILMIŞ AMONYAK ÜRETİMİ İÇİN SÜREÇ SENTEZİ

Gözde Kara, Berrin Sena Şener & Ahmet Kerim Avcı*

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
avciahme@boun.edu.tr

Özet

Amonyak (NH3), gübre gibi temel ürünlerin yapımında kullanılan stratejik bir ham madde olup, aynı zamanda gelecek vadeden bir enerji taşıyıcısıdır. Ayrıca NH_3'ün temiz bir yakıt olarak gelecekte kullanımı yoğun düzeyde ilgi çekmektedir [1, 2]. NH_3 sentezi, kinetik ve termodinamik sınırlamaları dengelemek için gerekli olan zorlu koşulları (>~150 bar, ~673-773 K) ile bilinen Haber-Bosch süreci ile yapılmaktadır. Yüksek enerji girdisi gerektiren bu süreç, küresel ölçekte gerçekleşen yıllık CO2 salımının ~%2'sine neden olmaktadır [3]. Haber-Bosch sürecinin geliştirilmesi, termodinamik kısıtların gevşetilmesine, buna bağlı olarak katalizör kullanım etkinliğinin artırılmasına bağlıdır. Bu kazanımların gerçekleştirilebilmesi amacıyla süreç yoğunlaştırma yaklaşımlarının uygulanması ön plana çıkmaktadır. Bu bağlamda kurgulanan mevcut çalışmada NH_3'ün reaktif karışımdan ayrılabilmesi için bir NH_3-seçimli inorganik membran içeren, dahili olarak ısı regülasyonu kabiliyetine sahip bir katalitik mikrokanal reaktörün merkezinde yer aldığı bir sürecin sentezi amaçlanmaktadır. Hacimsel ve işlevsel olarak yoğunlaştırılmış bir reaktörün ticari bir süreç simülatörüne entegre edilmesi ve bu reaktörü esas alarak reaktan hazırlama, ayırma ve geri dönüşüm işlemlerinin kurgulanması **literatürde ilk kez** mevcut çalışma kapsamına yapılmıştır. Sentezlenen süreç, yakın gelecekte önem kazanması beklenen "yerinde üretim" konseptiyle uyumlu kapasiteleri (<~3 ton NH_3/gün) desteklemekte olup, denk koşullarda işletilen mevcut reaktör teknolojisine göre iki katı aşan hacimsel NH_3 üretkenliği sunabilme potansiyeline sahiptir.

Problem Durumu

Günümüzde NH3 üretimi Haber-Bosch süreci dahilinde; N_2 ve H_2'nin demir (Fe) esaslı bir katalizör üzerinde yüksek basınç ve sıcaklıkta (sırasıyla > ~150 bar, ~673-773 K) reaksiyonu ile ($N_2 + 3H_2 = 2NH_3$) üretilmektedir [1, 2]. Yüksek basınç, NH3 üretiminin teşviki amacıyla termodinamik kısıtların esnetilmesi ve NH_3'ün yoğuşturularak dönüşmemiş H_2 ve N_2'den ayrılabilmesi için gerekmektedir. NH_3 üretimi için gereken hammaddeler olan saf H_2 ve N_2, yoğun enerji girdisi gerektiren ve CO_2 ayak izine neden olan metan buhar reformlama ve kriyojenik distilasyon süreçleriyle elde edilebilmektedir. Karmaşık ve birbirine bağlı alt süreçlerin varlığı nedeniyle, mevcut NH_3 üretimi sadece yüksek kapasitelerde karlı olabilmektedir. Bununla birlikte, küçük ölçekli (< 3 ton NH_3/gün [3]), yerinde NH_3 üretimine uygun süreçlere olan gereksinim giderek artmaktadır. Küçük ölçekli/yerinde NH_3 üretiminde, H_2'nin suyun elektrokatalitik olarak dönüştürülerek, N_2'nin ise havanın membran veya adsorpsiyon yöntemleriyle moleküllerine ayrılarak üretimleri öngörülmektedir. Bu yaklaşımlara entegre edilecek reaktörün yüksek verim ve minimum CO_2 ayak izi ile, karlı şekilde çalışabilmesi

gerekmektedir. Söz konusu şartların sağlanması NH_3 sentez reaktörünün hacimsel ve işlevsel olarak yoğunlaştırılmasıyla mümkündür. Bu özelliklere sahip bir reaktörün merkezinde bulunduğu küçük ölçekli NH_3 sentez sürecine yönelik çalışmalar literatürde bulunmamakta ve mevcut çalışmanın motivasyonunu oluşturmaktadır.

Yöntem

Yoğunlaştırılmış NH_3 sentez birimi birbirlerine komşu dikdörtgen kesitli (0.3 x 0.6 mm), 150 mm uzunluğunda reaksiyon ve süpürme kanallarından meydana gelmektedir. Reaksiyon kanallarının iç yüzeyinde demir (Fe) esaslı katalizör tabakası kaplı halde bulunmaktadır. Reaksiyon ve süpürme kanalları, zirkonya destekli $ZnCl_2$–IMSmembran ile fiziksel olarak ayrılmaktadır. Söz konusu membran 623 K'e kadar dayanabilmekte, bu sıcaklıkta ~7×10^5 barrer NH_3 geçirgenliği ile yüksek NH3 ayrım seçiciliği (NH_3/N_2 > 3×10^3 ; NH3/H2 > 1×10^3) sunmaktadır [4]. Reaksiyon kanalına N2 + H_2 karışımı beslenmekte, bu karışım katalizör tabakası üzerinde NH_3'e dönüşmektedir. Dönüşüm süreci, literatürden uyarlanan ve aşağıda belirtilen çalışma koşulları ile uyumlu olan hız denklemi [5] ile tanımlanmıştır. Üretilen NH_3 seçici geçirgen membran üzerinden, girişine (reaktif akımla aynı yönde) N_2 beslenen süpürme kanalına aktarılmaktadır.

Yoğunlaştırılmış reaktörün iki giriş ve iki çıkış akımı bulunmaktadır. Reaksiyon kanalında çıkışında bulunan dönüşmemiş N_2, H_2 ve eser miktardaki NH3'ün reaksiyon kanalı girişine sistem içinde birikim olmadan geri döndürülmesi; benzer şekilde süpürme kanalından çıkan N_2 ve NH_3'ün ayrılması, ardından N_2'nin tekrar süpürme kanalına beslenmesi gerekmektedir. Tüm bu olayları içeren bir süreç ChemCAD ortamında kurgulanmıştır. Tek boyutlu yatışkın hal korunum denklemlerinin MATLAB ortamında eş zamanlı sayısal çözümü [6] ile modellenen yoğunlaştırılmış reaktör, grubumuzda geliştirilen tekniklerle ChemCAD yazılımına başarılı entegre edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Oluşturulan süreç, elektrokatalitik su dönüşümünden gelen H_2 ve membran bazlı hava ayırımından gelen N_2 girişini esas almaktadır. Her iki reaktan ısıtma ve basınçlandırma işlemleri sonucu reaksiyon giriş koşullarına (613 K, 50 bar) hazır hale getirilmektedir. N_2 aynı zamanda süpürücü gazı olup, aynı sıcaklık ve basınçta süpürme kanalına (reaktif akım ile eş yönlü olarak, reaktif akımın 50 katına denk gelen molar debi ile) beslenmektedir. Kanallar içi/arası ısı ve kütle iletiminin gerçekleştiği katalitik reaktörde üretilen NH_3'ün büyük bir bölümü (>~%95) membran üzerinden süpürme kanalına aktarılmaktadır. Reaksiyon kanalı çıkışında dönüşmemiş N_2, H_2 ve eser miktarda (süpürme kanalına aktarılmamış) NH_3 bulunurken, süpürme kanalı çıkışı N_2+NH_3 karışımından oluşmaktadır. Bu akımların bileşimi gereği en uygun NH_3 ayırma işlemi adsorpsiyon olarak belirlenmiştir. Nitekim endüstriyel ölçekli NH_3 sentez reaktörlerinde yüksek basıncın azaltılabilmesi için NH_3/N_2+H_2 ayrımının yoğuşturma yerine adsorpsiyon ile yapılmasına yönelik çalışmalar literatürde raporlanmıştır [1].

Reaksiyon kanalı çıkışında bulunan N_2+H_2+eser miktarda NH_3 karışımı ~%5'lik purge sonrası tekrar reaksiyon kanalı girişine, soğutma ve basınçlandırma aşamalarından sonra geri beslenmektedir. Söz konusu geri besleme akımı ile taze N_2+H_2 karışımının birleşiminden oluşan reaksiyon kanalı girişindeki

molar H_2/N_2 oranı 3 olarak sabitlenmiştir. Süpürme kanalı çıkışında bulunan NH_3/N_2 karışımı ise soğutularak, adsorpsiyon sürecine aktarılmakta, burada NH_3 ve N_2 keskin şekilde ayrılmaktadır. Ayrılan NH3 ürün olarak alınırken, N_2 ise ısıtma / basınçlandırma işlemlerinin ardından süpürme kanalı girişine geri beslenmektedir. Ana hatlarıyla tarif edilen bu süreç, mevcut NH_3 üretimine göre (>~150 bar, ~673-773 K), çok daha düşük basınç ve sıcaklıkta (50 bar, < 623 K), üç katı aşan verim artışıyla, termodinamik sınır üzerinde N_2 dönüşümü sunabilmektedir; N2 dönüşümündeki artışın ~%13'ten ~%47'ye çıkabildiği denk şartlarda yapılan süreç simülasyonları ile hesaplanmıştır (termodinamik N2 dönüşüm sınırı: ~%40). **Bu önemli bulgular, yoğunlaştırılmış NH_3 üretiminin yüksek verimi konusunda, literatürde daha önce raporlanmamış detayda, önemli ipuçları sunmaktadır**. Yoğunlaştırılmış sürecin mevcut dengine kıyasla enerji tüketiminde ve CO_2 ayak izi oluşumunda ne düzeyde kazanımlar sağladığına yönelik hesaplamalar halen devam etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Amonyak, Süreç Sentezi, Matematiksel Modelleme, Mikrokanal Reaktör, Membran Reaktör, Süreç Yoğunlaştırması

Kaynakça

[1] K. H. R. Rouwenhorst, Y. Engelmann, K. van 't Veer, R. S. Postma, A. Bogaerts, L. Lefferts. Plasma-driven catalysis: green ammonia synthesis with intermittent electricity. Green Chem. 22 (2020) 6258 – 6287. https://doi.org/*10.1039/d0gc02058c.*

[2] H. Shen, C. Choi, J. Masa, X. Li, J. Qiu, Y. Jung, Z. Sun. Electrochemical ammonia synthesis: Mechanistic understanding and catalyst design. Chem. 7 (2021) 1708-1754. *https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.01.009.*

[3] G. Chehade, I. Dincer. Progress in green ammonia production as potential carbon-free fuel. Fuel. 299 (2021) 120845. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120845.

[4] D.V. Laciak, G.P. Pez., P.M. Burban. Molten salt facilitated transport membranes. Part 2. Separation of ammonia from nitrogen and hydrogen at high temperatures. J Membr Sci. 65 (1992) 31-38. https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87049-4.

[5] J. Sehested, C.J. Jacobsen, E. Tornqvist, S. Rokni, P. Stoltze. Ammonia synthesis over a multi-promoted iron catalyst: extended set of activity measurements, microkinetic model, and hydrogen inhibition. J Catal. 188 (1999) 83-89. https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2628.

[6] H H. Koybasi, A.K. Avci.Numerical Analysis of CO2-to-DME Conversion in a Membrane Microchannel Reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 61 (2022) 10846-10859. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01764.

BİYOGAZ ZENGİNLEŞTİRME İÇİN BASINÇ SALINIMLI ADSORPSİYON (PSA) PROSESİ TASARIMI VE MODELLENMESİ

Lütfi Erden [1] & Hanife Erden [2,*]

[1] Elektrik ve Enerji Bölümü, Çan MYO, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

[2] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

hanife.erden@comu.edu.tr

Özet

Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (PSA) Yöntemi tüm dünyada pek çok ticari uygulaması olan bir gaz ayrıştırma ve saflaştırma yöntemidir. PSA ile Yöntemin temel özelliği ayrıştırılması istenen gaz karışımındaki bileşenlerin yüksek basınçta seçici olarak katı adsorbent üzerinde tutulurken saflaştırıldığı, diğer taraftan katı tutucunun yeniden kullanıma hazırlanması için düşük basınçta temizlendiği dolgulu kolon bazlı döngüsel çalışan sistemlerdir. Bu çalışmada biyogaz santrallerinin elektrik üretmek için yakıt olarak kullandığı %40-60 oranındaki metan içeren biyogazın yüksek saflıkta (> %96 CH4) ve yüksek geri kazanım (>% 90) değerlerinde biyometan'a dönüştürülmesi amacıyla PSA sistemi ve döngüsünün tasarımı hedeflenmiştir. Bu amaçla PSA sisteminde kullanılacak ticari adsorbentler değerlendirilmiş ve 13X zeolit için PSA tasarımı gerçekleştirilmiştir. Bilgisayar simülasyonları ile en uygun PSA döngüsü tasarlanmış ve tasarımın farklı koşullarda (Besleme Gaz debisi, Sıcaklık, Yüksek ve Düşük Basınçlar, Enerji talebi v.b.) çalışması incelenmiştir. Bu sayede pek çok sistem girdisinin ve parametrelerin optimizasyonu sağlanarak enerji talebi en düşük ve metan saflık değerleri en yüksek PSA döngüsü tasarlanmıştır.

Problem Durumu

Artan enerji fiyatları ve enerjide dışa bağımlılığımıza çözüm olmak ya da alternatifler oluşturmak konusunda yapılan pek çok çalışmanın yanında biyogaz santrallerinin yaygınlaşmasıyla aynı zamanda atıkların değerlendirilmesi ile ilgili önemli bir adım atılmıştır. Biyogaz santrallerinde hem atıklar çevreci bir yaklaşımla kontrollü olarak bertaraf edilmekte hem de bu esnada açığa çıkan enerji elektrik üretiminde kullanılarak kazan-kazan felsefesine uyumlu olarak sinerjik bir etki yaratılmaktadır. Ancak bu tesislerde yakılarak elektrik üretmek üzere kullanılan biyogaz içeriğinde %40 ila 60 oranlarında CH_4 mevcut olup geri kalan gazın da büyük çoğunluğu CO_2'dir [1], [2]. Yanma reaksiyonunda hiçbir faydası olmayan CO_2 gazı nedeniyle biyogaz tesislerinde bu karışımın yakılması oldukça verimsiz olduğu aşikardır. Ayrıca CO_2 gazının küresel ısınmaya olan etkisi oldukça iyi bilinmekte olup CH_4 gazının ise doğrudan atmosfere salındığında CO2'den 20 kat daha fazla küresel ısınmaya sebep olacağı hesaplanmıştır [3].

Yakın gelecekte YEKDEM destekleri de sona erecek olan ülkemizdeki biyogaz tesislerinin ekonomik olarak zorluğa düşmesi de an meselesidir. Ayrıca içinde hacimce %40-60 bandında metan gazı

barındıran organik atık bazlı biyogazın saflaştırılmadan elektrik üretimi için kullanılması da hiç ekonomik değildir. Bu bağlamda mevcut biyogaz santrallerinde kullanılabilecek şekilde biyogazın Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (PSA) yöntemi ile yüksek saflıkta biyometan'a saflaştırılmasını sağlayacak PSA sistemlerinin tasarımı gerçekleştirilmiş ve farklı koşullarda çalışma performansları incelenmiştir.

Yöntem

Çalışmada hedeflenen PSA döngüsünün tasarımı ve simülasyonu için ilk olarak adsorbent seçimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ticari 13-X zeolite karar verilmiş olup simülasyon çalışmalarında ihtiyaç duyulan adsorpsiyon izotermleri, kütle transfer hızları, seçicilik, yoğunluk, gözeneklilik gibi veriler literatür verilerinden elde edilmiştir [4], [5]. Adsorbana ait fiziksel ve kimyasal veriler, adsorpsiyon izotermleri ve başlangıç ve sınır değerler gibi pek çok parametrenin belirlenmesi ile PSA döngüsü adımları ve özelliklerine karar verilerek ilk simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. PSA döngülerinin simülasyonları, sonlu farklar yöntemini ve zamana uyarlanabilir Diferansiyel Cebirsel Denklem çözücüyü kullanan bir dinamik adsorpsiyon proses simülatörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Simülasyonda şu varsayımlar uygulanmıştır: ideal gaz yasası, piston akışı, gaz ve katı (yani pelet) fazlar arasında ısı transferi sınırlaması olmaması, duvarın termal kapasitif rolü olmaması, eksenel dağılım ve termal iletim olmaması, yığın ve pelet gözeneklerinde gaz fazı konsantrasyonunun aynı olması ve katı ile gaz arasındaki kütle transferi doğrusal itici güç (LDF) yaklaşımıyla tanımlanmıştır[4]–[6] Bu aşamada bilgisayar simülasyonları ile pek çok sistem girdisinin ve parametrelerin optimizasyonu sağlanarak en verimli şekilde en yüksek metan saflık değerlerine ulaşacak PSA döngüsü belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

PSA döngüsü tasarımında kullanılan adsorbent malzemeye ait tek bileşenli CH_4 ve CO_2 gazlarına ait adsorpsiyon izotermleri deneysel olarak yazarların önceki çalışmalarında 3 farklı sıcaklık için ölçülmüştür [4], [5]. Proses modelleme çalışmasında ihtiyaç duyulan yüksek doğruluk oranında adsorpsiyon izoterm parametrelerine ulaşmak için eğri uydurma yöntemleri uygulanmış ve en uygun adsorpsiyon izotermi modeli olarak çoklu enerji bölgesine göre Modifiye edilmiş Langmuir modeli (Denklem-1) kullanılmıştır [7]. Tek bileşenli adsorpsiyon izotermi modelleri, gazların karışım halindeki davranışlarını modellemek üzere tekrar düzenlenmiş ve bulunan parametreler simülasyona entegre edilmiştir.

$$q_i = \sum_j \left(\frac{q_{j,i}^s b_{j,i} P_i}{(1+b_{j,i} P_i)}\right)_j \qquad b_{j,i} = b_{j,i}^o \exp\left(\frac{E_{j,i}}{T}\right) \qquad \text{(Denklem-1)}$$

Yukarıdaki denklemde bileşenler i harfi ile farklı enerji bölgeleri ise j harfi ile gösterilmiştir.

Modelleme içinde dolgulu kolon boyunca diferansiyel hacim elemanı etrafında toplam ve bileşenler için kütle ve enerji denklikleri denklemleri yanı sıra kinetik olarak da katı ile gaz arasındaki kütle transferi doğrusal itici güç yaklaşımı denklemleri eş zamanlı olarak çözümlenmiştir. Ayrıca her bir bileşen için

adsorpsiyon denge yükleri yazarların daha önceki çalışmalarından elde edilen deneysel sonuçların eğri uydurması gerçekleştirilerek yüksek doğruluk değerlerinde modifiye edilmiş Langmuir ile modellenmiş ve model parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca kolon boyunca basınç düşmesi hesapları için Ergun denklemi [8] kullanılmış ve ayrıca kolonlara giriş çıkış vanalarının vana katsayıları da ayrıca modele entegre edilmiştir. Sonuç olarak PSA modelinin performans göstergeleri, % CH_4 saflığı, % CH_4 geri kazanımı, birim zamanda birim adsorbent kütlesi başına işlenen gaz miktarı ve işletme maliyetlerinin en önemli göstergesi olan pompa enerji yükleri açısından değerlendirilmiştir. Toplam besleme akış hızı arttıkça, PSA kolonlarında az tutunan (Hafif) üründe % CH_4 geri kazanımı artarken % CH_4 saflığı azaldığı görülmüştür, bunun tersine, PSA kolonlarında çok tutunan (Ağır) Üründe % CO_2 geri kazanımı azalırken % CO_2 saflığının arttığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, PSA, biyozgaz

Kaynakça

[1] N. Chouikhi, F. Brandani, P. Pullumbi, P. Perre, and F. Puel, "Biomethane production by adsorption technology: new cycle development, adsorbent selection and process optimization," *Adsorption*, vol. 26, no. 8, 2020, doi: 10.1007/s10450-020-00250-3.

[2] E. Ryckebosch, M. Drouillon, and H. Vervaeren, "Techniques for transformation of biogas to biomethane," *Biomass Bioenergy*, vol. 35, no. 5, pp. 1633–1645, 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.02.033.

[3] EPA, "An Overview of Landfill Gas Energy in the United States," 2013.

[4] L. Erden, "Methane Separation And Purification Via Pressure Swing Adsorption.," Ph.D. Thesis, University of South Carolina, 2016.

[5] H. Erden, A. D. Ebner, and J. A. Ritter, "Development of a Pressure Swing Adsorption Cycle for Producing High Purity CO2 from Dilute Feed Streams. Part I: Feasibility Study," *Ind Eng Chem Res*, vol. 57, no. 23, pp. 8011–8022, Jun. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b05024.

[6] L. Erden, A. D. Ebner, and J. A. Ritter, "Separation of Landfill Gas CH4 from N2 Using Pressure Vacuum Swing Adsorption Cycles with Heavy Reflux," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 3, 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03534.

[7] L. Erden and H. Erden, "On the Use of Multi-Site Langmuir Model for Prediction of Non-Ideal Gas Mixture Adsorption Isotherms," *Usak University Journal of Material Sciences*, vol. 6, no. 1–2, 2017.

[8] S. Ergun, "Fluid flow through packed columns," *Chem. Engr. Progress*, vol. 48, pp. 89–94, 1952.

AKROLEİNDEN AKRİLİK ASİT ÜRETİMİ İÇİN SÜREÇ TASARIMI

Gözde Kara*, Berrin Sena Şener, Batuhan Cömert, Eren Özkan & Sümeyra Yiğit

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
gozde.kara@boun.edu.tr

Özet

Proje, akroleinden 110.000 ton/yıl akrilik asit üretmek için bir ChemCAD süreci tasarlamayı ve tasarlanan sürecin güvenlik ve ekonomik analizlerini yürütmeyi hedeflemektedir. Akrilik asit, hijyen ürünlerinde, kaplamalarda, elyaflarda ve yapıştırıcılarda yaygın olarak kullanılan bir kimyasaldır [1]. Akrilik asit üretimi için propilen/akrolein oksidasyon işlemi seçilmiş ve kinetik data reaktör simülasyonu için ChemCAD'e girilmiştir. Bu proses ölçeklenebilirlik, yüksek dönüşümler ve daha düşük enerji maliyetleri sunar [2]. Oluşan akrilik asitin saflaştırılması ve proses veriminin artırılması için geri dönüşüm ve ısı entegrasyonu ChemCAD marifetiyle yürütülmüştür. Akış şeması oluşturulduktan sonra her bir ekipman için Dow'un Yangın ve Patlama Endeksini dikkate alınarak güvenlik analizi yapılmış ve şemaya borular eklenmiştir. Boru uzunlukları ve çapları sırasıyla en kötü durum maruziyet senaryoları ve ANSI tablolarına göre belirlenir. Son olarak ekonomik analiz başlığında, ekipman, sermaye, başlangıç, hammadde, kullanım, atık arıtma ve işçilik maliyetleri tahmin edilmiştir. Nakit akışları, enflasyon ve faiz oranlarını hesaba katarak karlılık analizi hem paranın zaman değeri hem de zaman dışı değer senaryolarını dikkate alınarak yapılmıştır.

Problem Durumu

Akrilik asitin üretimi genellikle akrolein veya propilen gibi oldukça toksik ve korozif maddelerden yapılmaktadır [3]. Akrolein geniş bir tutuculuk aralığına sahiptir, bu sebeple üretim süreçlerinde tutuşuculuk aralığına düşmemesi gerekmektedir [3]. Akroleinden akrilik asitin oksidasyon yoluyla üretiminde karbondioksit ve su yan ürünleri açığa çıkar [4]. Bu yan ürünler akroleinin konsantrasyonun düşmesine ve tutuşucu aralığa girmesine sebep olur. Proses tasarlanırken akroleinin tutuşucu aralıkta olup olmadığı her bir ünite için araştırılmalıdır. Akrolein konsantrasyonunun bu aralığa düştüğü üniteler/borular için koruyucu önlemler alınmalı ve güvenlik ekipmanları eklenmelidir. Akrolein konsantrasyonu reaksiyon ilerledikçe düşeceğinden, reaktöre giren akrolein oldukça konsantre olmalıdır. Fakat sistemde açığa çıkan karbon dioksit miktarı akroleini seyreltmektedir. Ek olarak reaksiyon düşük basınçlarda daha yüksek dönüşüme ulaşmaktadır [4]. Fakat düşük basınç gaz proseslerde ünitelerin hacminin büyümesi ve çalışma maileytlerinin artması anlamına gelmektedir. Bu sebeple düşük basınçlarda daha yüksek dönüşüm hedeflenmiştir. Akış şeması oluşturulduktan sonra her bir ünite için risk analizi yapılmalı ve ünitelerin etki (exposure) yarıçapları hesaplanmalıdır. Tüm bu yatırımlardan sonra yatırım getirisi kabul edilen minimum getiri oranının üzerinde olmalıdır [5].

Yöntem

İlk olarak prosesi gerçekleştirmek için geliştirilen patentler tarandı. On farklı patent incelenerek operasyon sıcaklığı ve basıncı, kimyasalların tehlikeleri, katalist tipi, reaktör tipi, geri dönüşüm (recycle) içerip içermemesi, kinetik değerlerin patentte yer alması gibi açılardan patentler karşılaştırıldı [6-15]. Her biri göz önünde bulundurularak öncelikle nitelik daha sonra kalan beş makale arasından nicelik analizi yapılarak en uygun patent belirlendi. Patentlerin çok büyük bir kısmı propilenden akrilik asit üretme amacıyla tasarlandığından gerekli durumlarda propilenin akroleine dönüşme aşaması da incelendi. Kimyasalların tehlikeleri, aşındırma durumları araştırılarak kullanılacak boruların, reaktörün, eşanjörlerin materyalleri belirlendi. Bu aşamalarda Sinnot & Towler baz alındı. Distilasyon kulelerinin tasarımı için Geankoplis [16], eşanjörler için Çengel [17] kullanılarak hacim, tüp sayısı, tepsi sayısı gibi parametreler elde edildi. Bu büyüklükteki ve materyallerdeki tasarımlar için gerekli bütçe tasarısıyla devam edildi. Bütçe planlamasında Peter, Timmerhaus & West baz alınarak öncelikle ekipman tutarları belirlendi. Faturalar, çalışan giderleri, hammadde fiyatları gibi operasyonel giderler için internet üzerinden market araştırması yapılarak uygun fiyatlar belirlendi.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Reaksiyon, molibden ve vanadyumdan oluşan çok bileşenli bir katalizör ile PFR'de gerçekleşir. Tesisin 330 gün/yıl çalıştığı kabul edilerek, akroleinin molar debisi 70,6 mol/sn ve oksijenin molar debisi 49,5 mol/sn olması ile hedeflenen üretim miktarına ulaşılmıştır. Oksijen kaynağı saf oksijen olarak seçilir, çünkü nitrojenin varlığı ünitelerin hacmini arttırır ve bu da işletme maliyetini arttırır. Ek olarak, yan reaksiyon olarak tam yanma sonucu oluşan karbondioksit, nitrojen ile birleşerek sistemdeki akrolein konsantrasyonunu düşürür ve akrolein konsantrasyonunun yanıcılık aralığına düşmesine neden olur. Hammadde besleme kısmında sisteme giren oksijenin akroleine oranı, deneme yanılma yoluyla 0,8 olarak seçilmiştir. Bu sayede akroleinin tutuşuculuk aralığında akış, %16,3 ile flaş yukarı çıkışı olarak tespit edilmiştir. Akrilik asidi oluşturan reaksiyonun geleneksel yollarla elde edilen dönüşümü nispeten düşük olduğundan (%50), geri dönüşüm akışı entegre edilir ve toplam dönüşüm %92,2'ye çıkar. Nihai süreç akış şeması, hammadde hazırlama, reaksiyon, geri dönüşüm ve ayırma kısımlarından oluşur. Genel olarak, akrilik asit ağırlıkça %99.2 saflıkta elde edilir. ChemCAD'de reaktör hacmi 22 m3 olarak elde edilmiş olup, HEX-101, HEX-102, HEX 103, HEX-104 ve HEX-105 ısı eşanjörleri için alan 105.55, 899.73, 297.044, 84.72 ve sırasıyla 223,7 m2. Birinci distilasyon kolonu 6, ikincisi 10 kademelidir. Ayrıca, süreçte tamamlayıcı ekipman olarak akış bölücüler, karıştırıcılar, kompresörler, fırın, eşanjör ve pompalar kullanılır. Akrilik asit üretimi hedefine ulaşıldıktan sonra, tesis tasarımı güvenlik ve ekonomi açısından iyileştirilir. Yapılan analizler sonucu boru boyutları ve uzunlukları yanıcılık ve maruz kalma risklerine göre belirlenir. Daha yüksek F&EI değerlerine sahip ısı eşanjörleri ve damıtma kolonları için daha uzun borulara ihtiyaç vardır [18]. Fırın, ateşlenen bir ısıtıcı olması ve akroleinin tutuşucu sınırlar içine girmesi nedeniyle en yüksek tehlikeyi oluşturmaktadır. Tesis yeri olarak ulaşım kolaylığı, deprem riski ve arazi maliyeti göz önünde bulundurularak Adana, Seyhan seçilmiştir. Maliyet analizi, 21.978.736$'lık toplam sermaye yatırımını ve 228.373.761$'lık toplam ürün maliyetini ortaya koyulduktan sonra, hammadde maliyetinin en yüksek maliyet olduğu görülmüştür. Yüksek maliyetlere rağmen, daha yüksek satış gelirleri sayesinde 10 yıl sonra pozitif nakit akışı

sağlanmaktadır. Paranın zaman değerini dikkate almadan ancak enflasyonu dikkate alarak ROI, PBP ve net getiri yöntemleri proje karlılığını gösterir. Enflasyon sonraki yıllarda nakit akışının azalmasına neden olur. Hem paranın zaman değeri hem de enflasyon dikkate alındığında, NPV yöntemi, toplam nakit akışı en küçük olmasına rağmen proje karlılığını doğrular. Pozitif bir NPV ile hesaplanan DFCR, %20'lik faiz oranından daha yüksek olan %25,6'dır. Bu nedenle, tasarlanan orta riskli projeye yatırım yapmanın güvenli riskli bir yatırım aracına tercih edileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akrilik asit üretimi, süreç tasarımı, ChemCAD simülasyonu, güvenlik analizi, ekonomik anali

Kaynakça

1. PubChem. (2023, April 8). Retrieved from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acrylicaci

2. United States of America Patent No. US 7,294,741 B2 , 2007

3.MSDS, Acrolein. (n.d.). Retrieved from https://www.agilent.com/cs/library/msds/RCC150_NAEnglish.pd

4. Malshe, V., & Chandalia, S. (1977). Vapour Phase Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid on Mixed Oxides as Catalyst. Journal of Biochemical Toxicology, 575-584.

5. Peter, M., Timmerhaus, K., & West, R. (2003). Plant Design and Economics for Chemical Engineers. McGraw Hill.

6. Germany Patent No. EP 0,274,681 B1, 1987

7. (United States of America Patent No. US 7,294,741 B2 , 2007

8. US Patent No. 2,397,891, 1946

9. United States of America Patent No. US 4,147,885, 1979

10. United States of America Patent No. US 5,817,865, 1998

11. England Patent No. EP 0,293,224, 1988

12) United States of America Patent No. 4,107,204, 1978

13. Europe Patent No. 2,327,681,B1, 2009 14) United States of America Patent No. US 3,271,447, 1966

15. United States of America Patent No. US 4,365,087, 1982 16) Geankoplis, C. J. (2003). Transport Processes and Unit Operations (Fourth Edition). Prentice Hall.

17. Cengel, Y., & Ghajar, A. (2015). Heat and Mass Transfer. New York: Mc Graw Hill Education.

18. Suardin, J. (2005). The Integration of Dow's Fire and Expolison Index Into Process Design and Optimization to Achieve an Inherently Safer Design. Texas A&M University.

POTASYUM NİTRAT (KNO_3) GÜBRE ÜRETİMİNE TİCARİ İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELERİN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Engin Demirci & Hasan Arslanoğlu*

Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
hasan.arslanoglu@comu.edu.tr

Özet

Genel olarak, metal nitrat üretilmesi için bir iyon değişim işleminde, bir metal nitrat ve bir metal klorür içeren bir çıkış tuzlu su sağlamak için bir iyon değişim işleminin kullanıldığı ve burada adı geçen çıkış tuzlu su, tuzdan arındırmak için ilave metal klorür ile işlenir. Tercih edilen iyon değişim modu katyon değişimidir, çünkü proses için optimum sıcaklıklarda nitrat katyonunun çözünürlüğü iki başlangıç materyalinden daha azdır. Diğer bir önemli neden, katyon değişiminde KCl'nin potasyum nitratı tuzlamak için kullanıldığı ve bu, sodyum ve potasyum nitrat ayırmaktan daha basit bir proses perspektifinden daha basit bir faz diyagramına sahip olduğudur. Uzun yıllar bu yöntemle endüstriyel ölçekte KNO_3 üretimi yapılmasına rağmen, ortam sıcaklıklarında potasyum nitrat üretimi için pahalı olmayan ve sürekli bir prosesin geliştirilmesine hala güçlü bir ihtiyaç vardır. Bu amaçla klasik iyon değiştirici sistem kullanılarak potasyum nitrat üretimi yapıldı. Yukarıda bahsedilen proses maliyetini yükselten ve verimini düşüren proses değişkenleri rantabl bir şekilde optimize edilerek potasyum nitrat yüksek saflıkta üretildi.

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü ile İGSAŞ Kütahya Gübre Fabrikası arasındaki projeler kapsamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu çalışmanın yürütülmesi için gerekli bazı temel kimyasal maddeler ve sarf malzemeleri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon biriminin desteklediği FYL-2022-4209 projesi çerçevesinde sağlanmıştır.

Problem Durumu

Toprakta eksikliği tespit edilen bitki besin maddelerini toprağa ilave etmek suretiyle, mümkün olduğu kadar yüksek bir bitkisel üretim ve kaliteli ürün elde etmektir. Toprak bitkilerin gelişmesi için doğal bir ortamdır. Üzerinde bitkilerin büyüdüğü, mineral ve organik maddeler ile yaşayan organizmalardan oluşan ve yeryüzü kabuğunun üzerini kapsayan dinamik bir varlıktır. İklim, yaşayan organizmalar ve topoğrafyanın zaman süreci içerisinde ana materyal üzerine birlikte etkileri ile belirgin özellikler kazanan doğal bir ünitedir. Toprak: yeryüzünün bir kısmını kaplayan, bitkileri besleyen; iklim, canlılar ve topografik koşulların ana materyal üzerine karşılıklı etkileri ile meydana gelen doğal bir varlıktır. Gerek ürünler beslenmek için gerekse toprak içinde sızan sular önemli miktarda besin maddelerini topraktan uzaklaştırır. Bunun sonucu topraklar fakir düşer, bitkiler yeterince besleyemez hale gelir. Bu nedenlerle aynı topraktan sürekli bir şekilde iyi ürün almak için o toprağa eksik olan bitki besin maddelerinin verilmesi gerekir. Buda gübreleme ile olur. Yüksek verim ve kalite için bitki besin

elementinin tam olarak saptanması gereklidir. Gübre Sektörü dünyada temel olarak ihtiyaç bulunan en önemli hammaddelerden biridir. Yüksek miktarda ve kalitede ürün alabilmek için yapılan gübrelerin kullanılması gerekmektedir. Bu nedenle son zamanlarda potasyum nitrat gübrelerinin daha etkin ve verimli üretilmesi ve kullanılması üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Yöntem

Sabit yataklı kolon çalışmaları 30±2°C sıcaklıkta belirli bir iç çap ve soğutma ceketli cam kolonda gerçekleştirildi. İyon değiştirici reçineler, alt ve üst kısımdan destekli bir şekilde kolona yerleştirildi. Örneklerin pH'sı Adwa 1030 Model pH metre kullanılarak ölçüldü. Elde edilen süzüntülerdeki elementel analizi, iyon kromotografisi kullanılarak yapıldı.

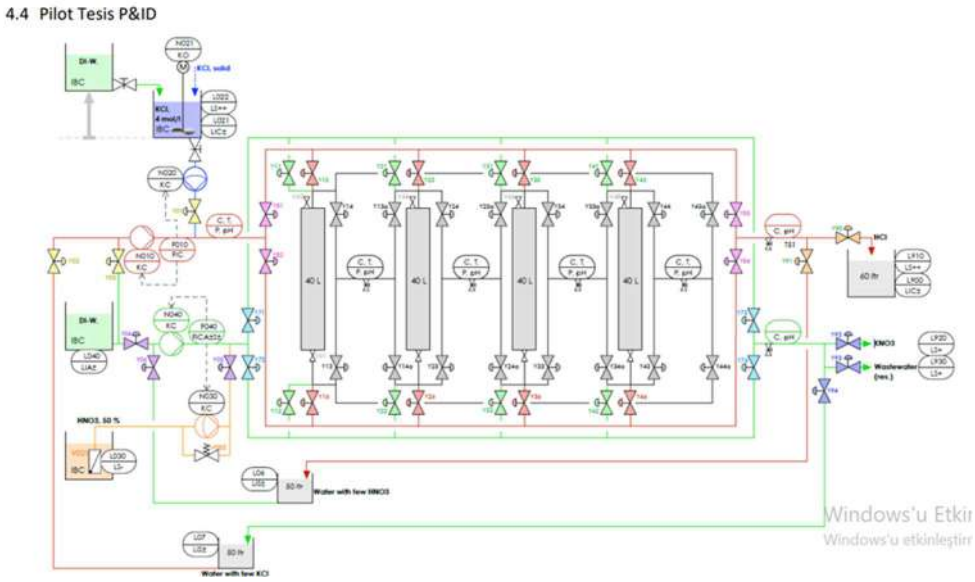
Sabit yataklı kolonlarda adsorpsiyonun performansı genellikle breakthrough eğrisi ifadesi ile açıklanmaktadır ki bu eğri yatak yüksekliği için zaman veya çıkış hacminin fonksiyonu olarak çıkış element konsantrasyonunun giriş element konsantrasyonuna oranı (Ct /C0) ile ifade edilir. Çıkış hacmi (Veff) Eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$Veff = Q.ttoplam$$

Burada, Q ve ttoplam sırası ile hacimsel akış hızı (mL/dk) ve toplam akış zamanıdır(dk). t'ye karşı adsorplanan konsantrasyon (Cad; mg/L) miktarı grafiğe geçirilerek breakthrough eğrisi elde edilir ve bu eğrinin altında kalan alan (A), toplam adsorbe edilmiş adsorbat miktarını (maksimum kolon kapasitesi) verir. Verilen besleme konsantrasyonu ve akış hızı için kolonda toplam adsorplanan kirletici miktarı (adsorbat) (qtoplam; mg) ise yardımı ile hesaplanır:

$$qtoplam = QA /1000 = Q /1000 \int Caddt$$

Kolona gönderilen toplam adsorbat miktarı (mtop) ise Eşitlikten hesaplanır



Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sonuçlarının Değerlendirilmesi Sonraki pilot tesis için fraksiyon tankı olmadan planlanan seri rejenerasyonu simüle etmek için, 26-27 Temmuz tarihilerinde laboratuvar tesisinin yükleme koluyla iki kolonlu bir seri rejenerasyon denemesi yapılmıştır. Geliştirilmesi öngörülen proseste yükleme soldan sağa iki kolonda seri olarak yapılırken, rejenerasyon dadaha az doygun olan polishing kolonundan çalışan kolona (working column) doğruiki seri kolonda parallel olarak yapılması planlanmıştır. Bu şekilde rejenerasyonda her seferinde yükleme esnasında polisher olarak kullanılan daha az K^+ yüklü kolondan, daha fazla K+ yüklü olan çalışma kolonuna doğru bir HNO_3 rejenerantı geçişi sağlanmıştır. Böylece rejenerant miktarını sonraki nötralizasyon basamağı için düşürmek ve işletme esnasında polisher kolonunun ilk olarak temiz HNO_3 ile buluşarak çok daha iyi rejenere edilmesi (H^+) amaçlanmaktadır. Bunun sonucunda rejenerasyon sonrasındaki yükleme adımında polisher kolonunun ikinci kolon olarak daha az HNO_3 kullanarak HCl safsızlığını en üst aşamaya çıkarmasını sağlaması planlanmaktadır.

3 İki Kolonlu MGR Yöntemi ile Laboratuvar Denemelerinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi 3.1 İki Kolonlu MGR Testlerinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi Bu denemeler 12- 23 Temmuz 2021 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. 07.08.2021 tarihinde hazırlanmaya başlanan ilgili rapor, bu sonuç raporunun ekinde paylaşılmaktadır. Esas olarak tek kolonlu test çalışmaları ve iki kolonlu MGR çalışmalarının ilk serisinin sonuçlarına dayanarak pilot tesis için tasarım planları yapıldıktan sonra, sonraki süreç hakkında daha fazla ayrıntı toplamak için laboratuvar testlerinin son aşaması kullanılmıştır. Üç tam MGR çalışması gerçekleştirilmiştir. AB ve BA (toplam 6 yükleme ve rejenerasyon) uygulanmıştır. KCl ile yükleme sırasında çalışma kolonlarında (yani ilk kolon veya polisher öncesi kolon) kırılma olmamıştır. Bu, yükleme süresinin biraz kısa olmuş olabileceğini ve sonraki pilot tesisle yapılacak ilk testler için uzatılabileceği anlamına gelmektedir. Bu şekilde, HCl belirlenmiş olan safsızlık sınırları içinde kalınmış olacaktır. İlk yükleme çalışmasından sonraki denemelerde, polisher kolonundan sonraki çıkış suyundaki HCl konsantrasyonları, istenen konsantrasyon aralığında yani 1,6 ve 1,8 mol/L arasındadır. İlk yükleme çalışmasında görülen düşük HCl konsantrasyonu, çalışma ve polisher kolonunun hold-up hacminin yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Yukarıda açıklandığı gibi, bu rejenerasyon için sadece bir F-Tank (fraksiyon tankı) kullanılmıştır. Kullanılan toplam rejenerant hacmi 1,5 BV F-Tank'tan geri dönüştürülmüş asit ve 1,5 BV taze asitten oluşan toplam 3 BV dür. Fraksiyonlanmış rejenerantın rejenerasyon verimliliği, beklendiği gibi taze rejenerantınkinden daha düşüktür. Kompozit numunenin ağırlıkça %11,6 KNO3 ve ağırlıkça %1,5 HNO_3 içerdiği analiz edilmiştir. Bununla beraber sık olarak çıkışlardan alınan anlık numunelerin tamamının analiz sonuçlarında daha düşük konsantrasyonlarda safsızlıklara sahip, çok daha yüksek ürün konsantrasyonları elde edilmiştir. Aynı durum HCl kompozit numune için de geçerlidir ve kompozit numunenin biriktiği bidonların içinde az miktarda kalmış olabilecek hacimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Ticari iyon değiştiriciler, potasyum nitrat, gübreler, sürdürülebilirlik

Kaynakça

Broughton, N.W., Dalton, C.C., Jones, G.C., Williams, E.L., 1995, Adding value to sugar beet pulp, International Sugar Journal, 97, 57/60-93195.

Chakravarty, S., Bhattacharjee, S., Gupta, K.K., Singh, M., Chaturvedi, H.T., Maity, S., 2007, Adsorption of zinc from aqueous solution using chemically treated newspaper pulp, Bioresource Technology, 98, 3136-3141.

Chamarthy, S., Seo, C.W., Marshall, W.E., 2001, Adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76, 593-597.

Chandra, R., Rustgi, R., 1998, Biodegradable polymers, Progress in Polymer Science, 23, 1273–1335.

Clarke, S.J., 2001, Application of a different type of ion-exchange material to sugar operations, Sugar Industry Technologists Inc., Presentation number, 790, Taipei, Taiwan.

Coca, M., Garcia, M.T., Gonzales, G., Pena, M., Garcia, J.A., 2004, Study of coloured components formed in sugar processing, Food Chemistry, 86, 421-433.

Crini, G., Badot, P.-M., 2007, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, Progress in Polymer Science, Baskıda. doi: 10.1016/ j.progpolymsci. 2007.11.001

TİCARİ JEL VE MAKROPORÖZ İYON DEĞİŞTİRİCİLERİN KNO_3 ÜRETİMİ İÇİN KULLANILMASI

Abdi Vuran & Hasan Arslanoğlu*

Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
hasan.arslanoglu@comu.edu.tr

Özet

Dünyada Gübre Sektöründe KNO_3 üretimi KCl'nin HNO_3 ile reaksiyonu oluşmaktadır. Reaksiyon sonucu ürünün buharlaştırılması ve kristallendirilmesi ile katyon değiştiricili bir kolon ve ilave multiport bir sistemde (iyon değişimi sistemi olarak) gerçekleştirilmektedir. Potasyum nitrat sentezinde kullanılan işlemlerin kontrol edilmesi ve müdahale edilmesi çok zordur. Ayrıca iyon değişimim prosesinin dezavantajlarından bazıları sınırlı dönüşüm, birim ürün başına yüksek enerji tüketimi, düşük ürün saflığı (safsızlıkların varlığı), korozyona dirençli pahalı ekipman kullanımı (ortamın aşırı asidik olması yüzünden) ve büyük miktardaki gereksiz atık miktarıdır. Halihazırda mevcut kullanılan sistem de proses değişkenlerinin üretim üzerine çok fazla menfi etkisi mevcuttur. Bu yöntemle endüstriyel ölçekte potasyum nitrat üretimine rağmen, proses sıcaklıklarında KNO_3 üretimi için pahalı olmayan, safsızlık içermeyen ve verimli sürekli bir iyon değiştirme prosesinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Potasyum nitrat üretimi, klasik iyon değiştirici sistem kullanılarak yapıldı. Önemi vurgulanan ve proses maliyetini yükselten, verimini düşüren proses değişkenleri optimize edilerek KNO_3 yüksek saflıkta ve miktarda üretildi. Aşağıda optimize edilen üretim prosesinin şekli verilmiştir. Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü ile İGSAŞ Kütahya Gübre Fabrikası arasındaki projeler kapsamında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın laboratuvar ortamında yürütülmesi için bazı ihtiyaçlar, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon biriminin desteklediği FYL-2022-4207 lisansüstü tez projesi kapsamında sağlanmıştır.

Problem Durumu

Potasyum nitrat (KNO_3), iyon değişim sürecine beslenen standart potasyum klorür (KCl) ve nitrik asit (HNO_3) kullanılarak klasik iyon değişimi prosesi ile üretilecektir. Bu işlemin yan ürünü hidroklorik asittir (HCl).

Potasyum nitrat üretimi dört kısımdan oluşur: 1) adsorpsiyon veya potasyum yükleme bölgesi, 2) adsorpsiyon durulama bölgesi, 3) rejenerasyon bölgesi, 4) rejenerasyon durulama bölgesi. Tüm bu bölgeler sürekli olarak çalışır. Gerçekleşen güçlü asit katyon değişim reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.

$R\text{-}H + KCl \rightarrow R\text{-}K + HCl$ (Adsorpsiyon)

$R\text{-}K + HNO_3 \rightarrow R\text{-}H + KNO_3$ (Rejenerasyon)

Genel süreç stokiyometrisi aşağıdaki reaksiyonla temsil edilir:

$KCl + HNO_3 \rightarrow HCl + KNO_3$

Adsorpsiyon Reçine kullanımının optimize edilmesini sağlamak için maksimum potasyum yüklemesinin belirlenmesi gerekir. Bu aşamadaki ürün nitrat içermemelidir, bu nedenle rejenerasyon durulama bölgesi etkili olmalıdır. KNO_3 ürünü olarak elde edilmesi için, reçineden tüm potasyumun uzaklaştırılmasında etkili olması gerekir. Kimyasal kullanımı mümkün olduğunca azaltmak için rejenerant konsantrasyonu ve stokiyometrik fazlalığının optimize edilmesi gerekir. Aşırı su kullanmadan yıkamaların etkili olmasını sağlamak için kullanılan su miktarı optimizasyon gerektirir. Yıkama sularında akışkanın ürün taşınmadığından emin olmak için iletkenlik kontrolleri gereklidir.

Yöntem

İyon değiştirici reçinler ile sürekli sistem adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek şekil de görülmektedir. Sürekli sistemde belirli iç çapında farklı boylarda cam kolonlar kullanıldı. Kolonların giriş ve çıkış uçlarına, orta kısımlarına delikler açılmış kauçuk tıpalar yerleştirildi. Besleme tankı-pompa-kolon arasındaki çözelti geçişleri silikon hortumlar vasıtasıyla gerçekleştirildi. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında cam kolonların kapasiteleri belirlendi. Daha sonra farklı yatak yüksekliği (yatak hacmi) olacak şekilde iyon değiştirici reçinler cam kolonlara yüklendi. Kolondaki adsorbent miktarını belirlemek için örnek yüklü kolonlar belirlendi. Çözelti geçişi sırasında dolgu malzemesi kaçaklarını engellemek amacıyla dolgu malzemesinin üst ve alt kısımlarına ince bir tabaka halinde destekler yapıldı. Besleme çözeltileri belirli konsantrasyonda ve pH da hazırlandı. Sürekli akışın sağlanabilmesi için çözelti kolona peristaltik bir pompa vasıtasıyla belirli bir akış debisinde (hacimsel akış hızıyla) beslendi. Sürekli sistem deneyleri, ortam sıcaklığında gerçekleştirildi. Kolon çıkışından her bir boydaki kolon için kendi yatak hacminin 4 katı kadar hacimdeki örnek alınarak analiz edildi. Elde edilen verilerden adsorpsiyon yoğunlukları eşitlik yardımı ile hesaplandı.

$$q_k = \frac{\sum_{i=1}^{n}(C_o - C_i) \times 4 \times YH}{m}$$

Burada; qk (mmol/g), kolon adsorpsiyon yoğunluğu; Co (mmol/L), kolondan geçen çözeltinin başlangıç konsantrasyonu; Ci (mmol/L), her bir 4 yatak hacmi miktarındaki çözeltinin konsantrasyonu; YH (L), yatak hacmi (kolondaki dolgu malzemesinin hacmi); m (g), kolondaki adsorbent kütlesi ve n alınan örnek sayısıdır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

İGSAŞ, Puritech firması tarafından kurulmuş olan bir tesisile KCl veHNO_3'ten başlayarak kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine ile HCl veKNO_3 üretmektedir. Bu mevcut tesiste özellikle HCl ürünü ve yıkama sularındaki safsızlıkların engelenmesinde yaşanan sıkıntılar, İGSAŞ Teknik yetkililerince belirli bir noktaya kadar optimize edilmiştir. Bununla beraber, bu optimizasyon Puritech tarafından garanti edilmiş olan değerlere çekilememiştir. Bu sorunu gidermek amacıyla İGSAŞ yetkilileri yeni bir üretim teknolojisi ile HCl ve KNO_3 ürünlerindeki kontaminasyonun en aza indirildiği, yatırım ve işletme maliyetleri düşük, sorunsuz ve verimliliği yüksek bir sürekli üretim tesisi arayışına girmiştir. Bu hedef doğrultusunda, Merry-Go-Round (MGR) kurulumunda sürekli ve sıfır atık bir HCl (NH_4Cl) ve KNO_3 üretim sürecinin geliştirilmesi için çalışmalara başlanmıştır. Daha sonraki endüstriyel ölçekte uygulanacak üretim prosesinin geliştirilebilmesi için laboratuvar ölçekli denemeler gerçekleştirilmiş olup, daha detaylı sonuçları gözlemleyebilmek ve üzerinde çalışmak amacıyla bir pilot ölçekli test aşaması uygulanması planlanmaktadır. İGSAŞ iki ürün için teknik özellikleri aşağıdaki şekilde belirlemiştir: • HCl Saflığı: Ağırlıkça %7,5 olmalıdır. Üretilen NH_4Cl'nin saflığı en az %96 – 98 ve maks. %4 KCl safsızlığı içermelidir. • KNO_3 konsantrasyonu ağırlıkça %15 olmalıdır.

2 Tek Kolon Yükleme Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi 2.1 Iyon Değiştirici Reçine Tarama Sonuçlarının Değerlendirilmesi 26.06.2021 tarihinde tarafınıza iletilen “Tek Kolon Yükleme Testi Sonuç Raporunda” da detaylı olarak belirtildiği üzere farklı iyon değiştirici reçine üreticilerinden temin etmiş olduğunuz reçine marka ve tipleri ile tek kolonda bu proseste hangi iyon değiştirici tiplerinin daha verimli olabileceği belirlenmeye çalışılmıştır. 26.06 tarihi sonrası tarafınıza ulaşan Lewatit reçine tipleri ile yapılan deneme sonuçları da bu sonuç raporunda genel değerlendirmeye alınmıştır. Mevcut Puritech sisteminizde G. Koreli Sam Yang firması tarafından üretilen Trilite MC 10 H kullanılmaktadır. Tek kolon testinde olası üretici firmalardan en verimli seçenekleri belrilemek için jel ve makroporöz tipte H+ formunda kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine numuneleri istenmiştir. Denemeler öncesinde reçine tipleri demi su içinde bekletilmiştir. Kısa sürede (birkaç dakika içinde) sülfonik asit saldığı belirlenen tipler ürünü kontamine edeceği için denemelere alınmamıştır. Denenen iyon değiştirici reçine tipleri aşağıdadır (Seplite MonoJet SC 7700 H deneme sonrası sulfonik asit sızıntısı yaptığı için denemeye rağmen değerlendirme dışında bırakılmıştır): Sam Yang – G.Kore - Trilite MC 10 H (Jel) - Trilite CMP 28 LH (Makroporöz) Sun Resin – Çin - Seplite CT 101 (Makroporöz) Purolite – İngiltere

- Purolite SGC 650 H (Jel) Lanxess / Lewatit – Almanya - Lewatit MonoPlus S 215 KR (Jel) Sonuç olarak yukarıda denenen tüm iyon değiştirici reçinelerin HCl üretim (yükleme) konsantrasyonu birbirine yakın çıkmakla beraber KNO3 üretiminde (rejenerasyonda) farklılıklar mevcuttur.

Anahtar Kelimeler: Jel ve Makroporöz İyon Değiştiriciler, KNO3, Gübreler, Sürdürülebilirlik

Kaynakça

Kearney, M., Velasquez, l., Peterse, K., Mumm, M., Jacop, W., 2001, The Fractal softener, Amalgamed Researh Inc., ASSBT.

Kearney, M., Rearick, D.E., 2003, Weak cation Exchange softening: long term experience and recent developments, Amalgamated Research Inc.

Kochergin, V., Pryor, T., Jacob, W., 2003, Pilot scale thick juice decolorization using fractal equipment, Amalgamated Research Inc., ASSBT, www.arifractal.com, 1-8.

Kumar, M.N.V.R., 2000, A review of chitin and chitosan applications, Reactive and Functional Polymers, **46**, 1–27.

Kuniak, L., Marchessault, R.H., 1972, Study of cross-linking reaction between epichlorohydrin and starch, Starch/Starke 4, 110–116.

Kunin, R., McGarvey, F.X., 1951, Deionization of sugar solutions, U.S. Patent 2578938.

Langenhorst, W. Th. J. P., Tels, M., Vlugter, J. C., Waterman, H. I., 1961, Cation exchangers on a sugar-beet pulp base. Application for decontaminating radioactive waste water, Journal of Biochemical and Microbiological Technology and Engineering, 3, 7-20.

Vaccari, G., Tamburini, E., Sgualdino, G., Urbaniec, K., Klemes, J., 2005. Overview of the environmental problems in beet sugar processing: possible solutions **Journal of Cleaner Production**, 13, 499-507.

Vaughan, T., Seo, C.W., Marshall, W.E., 2001, Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs, Bioresource Technology, 78, 133-139.

BOR NİTRÜR KUANTUM PARÇACIKLARI İLE PEROVSKİT KATALİZÖRLERİN OPTİK, ELEKTROKİMYASAL VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Esra Bilgin Şimşek

Kimya Mühendisliği Gebze Teknik Üniversitesi
esrabilgin622@gmail.com

Özet

Bor nitrür kuantum parçacıkları; grafene analog bir yapı sergileyen iki boyutlu hekzagonal bor nitrür malzemelerinin sıfır boyutlu formlarıdır ve son yıllarda metal içermemeleri ve çevre dostu gibi özellikleri ile katalizör alanında araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bor nitrür kuantum noktaları karbon kuantum noktalar gibi düşük toksisite, değişken floresan emisyon ve yüksek biyouyumluluk özelliklerine sahiptirler. Diğer yandan; demir ve titanyum esaslı perovskit fotokatalizörler dar bant boşluğu enerjisi ve yüksek ışın absorpsiyon özellikleri sayesinde ileri oksidasyon proseslerinde etkin bir şekilde tercih edilmektedirler. Fakat; elektron/boşluk çiftlerinin yüksek rekombinasyon hızı sebebiyle perovskit katalizörlerin kullanımları sınırlıdır. Bu nedenle; iki boyutlu ve sıfır boyutlu malzemelerin birleştirilerek hetero yapıların oluşturulmasıyla bu dezavantajların ortadan kaldırılabilmektedir. Bu çalışmada; bor nitrür kuantum parçacıkları kalsiyum titanat ($CaTiO_3$) ve lantanyum manganat ($LaMnO_3$) perovskit katalizörlerine impregnasyon yoluyla katkılandırılarak optik özellikleri ve katalitik aktiviteleri iyileştirilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu SEM-EDS, HRTEM, XRD, XPS, FTIR, PL, UV−vis DRS ve fotoelektrokimyasal analizler ile detaylı incelenmiştir. Bor nitrür kuantum parçacıklarının perovskit fotokatalizörlerine eklenmesiyle ile optik ve fotoelektrokimyasal özelliklerin belirgin şekilde iyileştiği gözlenmiştir. Oluşturulan hibrit yapıların fotokatalitik aktiviteleri görünür ışık altında farklı antibiyotik ve boyar maddelerin degradasyonunda incelenmiş ve elde edilen sonuçlarda kuantum parçacıkların katkılandırmasından sonra saf katalizörlerinin fotokatalitik performansları belirgin oranda artış gözlenmiştir.

Problem Durumu

Perovskit esaslı katalizörler; ayarlanabilir bant yapıları ile yüksek oranda ışın absorplama kapasiteleri, termal kararlılıkları, yüksek iletkenlik gibi kimyasal özellikleri nedeniyle üçüncü nesil fotokatalizörler olarak bilinmektedir. Demir ve titanyum esaslı perovskitler; yüksek fotokatalitik aktivite, düşük bant boşluk enerjisi ve çevre dostu özellikleriyle organik kirleticilerin degradasyonunda ileri oksidasyon proseslerinde etkin şekilde tercih edilmektedirler. Fakat; elektron/boşluk çiftlerinin yüksek rekombinasyon hızı sebebiyle perovskit katalizörlerin kullanımları sınırlıdır. Diğer yandan; sıfır boyutlu kuantum parçacıkları düşük toksisite, değişken floresan emisyon ve yüksek biyouyumluluk özellikleri ile kataliz ve sensör uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Fakat, sıfır boyutlu bu malzemelerin sürdürülebilir şekilde döngüsel kullanımlarının gerçekleşmesi için iki veya üç boyutlu malzemeler ile birlikte sentezlenmeleri gerekmektedir. Bu nedenle; iki boyutlu ve sıfır boyutlu malzemelerin

birleştirilerek hetero yapıların oluşturulmasıyla bu dezavantajlar ortadan kaldırılabilmektedir. Bu çalışmada; iki boyutlu perovskit katalizörleri, sıfır boyutlu bor nitrür kuantum parçacıkları ile farklı oranlarda katkılandırılarak rekombinasyon oranlarının düşürülmesi, elektron-boşluk transfer hızının arttırılması ve bu sayede fotokatalitik performanslarının iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Yöntem

Çalışmada; bor nitrür kuantum parçacıkları, kalsiyum titanat ($CaTiO_3$) ve lantanyum manganat ($LaMnO_3$) perovskit katalizörleri hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. İkinci aşamada; perovskit katalizörlere farklı oranlarda kuantum parçacıkları impregrasyon yoluyla katkılandırılmıştır. Hetero yapılardaki kuantum noktalar Taramalı elektron mikroskopu- Enerji dağılımı spektrometresi (SEM−EDS), Geçirimli elektron mikroskopu (TEM), X−ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X−ışını difraksiyonu (XRD), UV-vis diffuz reflektans (DRS), Fotolüminesans (PL) gibi karakterizasyon testleri ile incelenmiştir. Kuantum noktaların foto-elektrokimyasal özelliklere etkisi empedans analizleri ile incelenmiştir. Farklı oranlarda BNQDs eklenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri görünür ışın altında tetrasiklin ve ciprofloksasin antibiyotikleri ve farklı boyar maddelerin degradasyonuna karşı farklı ortam koşullarunda (pH, oksidant) incelenmiştir. Foto-fenton katalitik aktivite performansları hidrojen peroksit (H_2O_2) ve peroksimonosulfat (PMS) Fenton ajanları eklenerek degradasyon etkinlikleri incelenmiştir. Hibrit katalizörler için etkin radikallerin belirlenmesi için radikal tutum deneyleri gerçekleştirilmiş ve her iki $LaMnO_3$/Kuantum nokta ve $CaTiO_3$/Kuantum nokta katalizörleri için degradasyon mekanizmaları sunulmuştur. Son aşamada; hibrit katalizörlerin tekrar kullanım potansiyelleri döngü deneyleri ile incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada; bor nitrür kuantum noktalar $LaMnO_3$ ve $CaTiO_3$ perovskit yapılarına katkılandırılarak optik ve foto−elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi ve katalitik aktivitelerinin arttırılması hedeflenmiştir. Elde edilen katalizörlerin fotokatalitik ve foto−Fenton katalitik performansları tetrasiklin, siprofloksasin antibiyotiklerin degradasyonuna karşı incelenmiştir. Katalizörlerin optik özelliklerindeki iyileşmelerin tespiti amacıyla; UV−vis DRS ve PL analizleri gerçekleştirilmiş ve saf katalizörlerin bant boşluğu enerjilerinin kuantum parçacık katkılandırıldıktan sonra düştüğü ve katalizörlerin görünür ışık absorpsiyon kapasitelerinin arttığı gözlenmiştir. Elektron/boşluk çiftlerinin rekombinasyon oranlarının belirlendiği PL analizlerinde; saf perovskitlerin katkılandırılma sonrası rekombinasyon hızlarının azaldığı gözlenmiştir. SEM-EDX, TEM ve HRTEM analizlerinde yapıya bor ve azot atomlarının homojen şekilde dağıldığı ve kristal açı ölçümlerinde her iki yapının da kristal özelliklerinin koruduğu saptanmıştır. TEM görüntülerinde; küresel şekilli 2-10 nm aralığında kuantum noktaların perovskitlerin yüzeyinde bulundukları belirlenmiştir. XPS analizinde bor ve azot atomlarının perovskit yapısındaki bağ yapısı incelenmiştir. Fotokatalitik aktivite çalışmalarında; antibiyotik bozunum reaksiyonu incelenerek katalizörlerin performansları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarda; $CaTiO_3$/Kuantum nokta katalizörlerinin tetrasiklin degradasyon veriminin %88 olarak ölçüldüğü; bu değer saf $CaTiO_3$ için ise %61 olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, $LaMnO_3$/Kuantum

nokta hibrit yapıların da saf $LaMnO_3$ katalizörüne göre daha yüksek fotokatalitik performans sergiledikleri gözlenmiştir. Elde edilen bu iyileşmeler, bor nitrür kuantum noktaların boşlukları yakalama özelliğine bağlanmıştır. Döngü deneylerinin sonunda elde edilen SEM, XRD analizlerinde hibrit yapıların morfolojik yapılarının ve kristal özelliklerinin değişmediği ve fotokatalizörlerin tekrar kullanımda da etkin performans sergiledikleri gözlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında; katalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonunda performansları incelenmiş ve kuantum katkılandırılması sonrası hidrojen üretim miktarında artış gözlendiği belirlenmiştir. Bu çalışma ile, metal içermeyen çevre dostu bor nitrür kuantum parçacıkları ile fotokatalizörlerin özelliklerinin ve katalitik performanslarının etkin şekilde iyileştirildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, Bor nitrür kuantum nokta, Perovskit,

Kaynakça

[1] S. Tasleem ve M. Tahir, “Recent progress in structural development and band engineering of perovskites materials for photocatalytic solar hydrogen production: A review,” International Journal of Hydrogen Energy, 45, 38, 19078–19111, 2020.

[2] S. Tasleem ve M. Tahir, “Current trends in strategies to improve photocatalytic performance of perovskites materials for solar to hydrogen production,” Renew. Sustain. Energy Rev., 132, 110073, 2020

[3] J. H. Jung, M. Kotal, M. H. Jang, J. Lee, Y. H. Cho, W. J. Kim ve I. K. Oh, “Defect Engineering Route to Boron Nitride Quantum Dots and EdgeHydroxylated Functionalization for Bio-Imaging,” RSC Advances, 6, 73939-73946, 2016

[4] S. Radhakrishnan, J. H. Park, R. Naupane, C. A. de los Reyes, P. M. Sudeep, M. Paulose, A. A. Marti, C. S. Tiwary, V. N. Khabashesku, O. K. Varghese, B. A. Kaipparettu ve P. M. Ajayan, “Fluorinated Boron Nitride Quantum Dots: A New 0D Material for Energy Conversion and Detection of Cellular Metabolism,” 1800346, 1–9, 2018.

[5] Balta, Z., Bilgin Simsek, E., Uncovering the Systematical Charge Separation Effect of Boron Nitride Quantum Dots on Photocatalytic Performance of BiFeO3 Perovskite towards Degradation of Tetracycline Antibiotic, Journal of Environmental Chemical Engineering 9 (2021) 106567.

MODİFİYE EDİLMİŞ ZEOLİT-Y VARLIĞINDA SELÜLOZUN KATALİTİK DÖNÜŞÜMÜ

Neslihan Uğur [1], H. Levent Hoşgün [1,*], Ayşe Gül Türe [1], Emir Zafer Hoşgün [2] & Berrin Bozan [2]

[1] Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
hlevent.hosgun@btu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada; doğada bol bulunan biyokütle kaynağı olan selülozun, değerli kimyasallara katalitik dönüşümü, Y zeolitinin post-sentez modifikasyonu ile çözücü olarak su ortamında araştırıldı. Literatürde zeolit modifikasyonu için uygulanan birçok yöntem bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında post-sentez işlemi olarak Y zeolitine sıralı olarak yukarıdan aşağı post-sentez işlemler uygulandı. Bu amaçla Y zeoliti önce farklı derişimlerdeki (0,5, 1 ve 2M) alkali (NaOH) çözelti ile farklı sıcaklıklarda (60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C) desilikasyona ve ardından da alüminasyona ($NaAlO_2$) maruz bırakıldı. Selüloz dönüşümü; hidrotermel reaktörde, 200˚C sıcaklıkta, 6 saatlik reaksiyon süresince mikrokristal selülozun Y zeolitine oranı ağırlıkça 1:1 olacak şekilde çözücü olarak su ortamında gerçekleştirildi. Selüloz dönüşümü ham zeolit Y ile %22 iken post sentez modifikasyon sonucu %31 e arttı. HPLC ile yapılan selüloz dönüşüm ürünlerinin analizinde katalizörün bazik oluşu nedeniyle formik asit ve laktik asitin ana ürün olarak elde edildiği gözlendi. Laktik asit ve formik asit verim ve seçicilik değerlerinin modifikasyon sonucu 2 3 kat arttığı belirlendi. Ham modifiye Y zeolitin karakterizasyonu Si/Al oranı ICP analizi ile, yüzey alanı ve yüzey özellikleri N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile, kristal yapısı X-Işını Kırınımı (XRD) ile ve asidik özellikleri FTIR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrofotometresi) ile belirlenecektir.

Problem Durumu

Selüloz, lignoselülozik biyokütlenin ana bileşenlerinden biri olup biyo-yakıt kimyasalları ve petrokimya endüstrisi için fosil kaynaklara umut verici bir alternatif olma potansiyeline sahiptir. Ancak, sert molekülleri ve çok sayıda moleküller arası hidrojen bağı nedeniyle, selülozu suda ve en yaygın organik çözücülerde çözmek büyük bir zorluk olmaya devam etmektedir **[1,3].** Yapılan çalışmalarda genellikle aprotik çözücüler veya iyonik sıvıların kullanımı tercih edilmiş olsa da bunların yüksek maliyet, olumsuz çevresel etkiler ve geri kazanım zorluğu gibi dezavantajları vardır. Diğerlerine kıyasla daha düşük verim elde edilen suyun ise reaksiyon sonrası ayrılma kolaylığı ve yeşil kimya ilkelerine uyumlu olması gibi birçok avantajı vardır**[4].** Selülozun bozunmasını hızlandıran katalizörlerden heterojen katalizörler, homojen katalizörlere kıyasla daha düşük seçicilik gösteriyor olsa da reaksiyondan sonra çözeltiden kolay ayrılması, çevre dostu olması gibi avantajlara sahiptir**.** Heterojen katalizörlerden biri olan zeolit, kristalli alümino-silikat mikro gözenekli bir malzemedir. Zeolitin mikro gözeneklere sahip olması, difüzyon sınırlamalarına ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna neden olabileceğinden

"hiyerarşik zeolitler" olarak adlandırılan mezogözeneklere büyük ilgi vardır**[5]**. Yüksek yüzey alanı, yüksek stabilite ve güçlü Brønsted asit bölgelerine sahip olan Y zeoliti endüstri proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır**[6]**. Bu çalışmada; selülozun değerli kimyasallara katalitik dönüşümünü yeşil kimya ilkeleri çerçevesinde, su ortamında, yüksek dönüşümle gerçekleştirmek için Zeolit Y 'nin post-sentez modifikasyonu araştırıldı.

Yöntem

Bu araştırmada, hiyerarşik zeolitlerin elde edilmesinde genellikle tercih edilen post sentez işlemlerden alüminasyon ve desilikasyon kullanıldı.

Yaygın bir kullanımı olan Desilikasyon yöntemi ise genellikle sulu NaOH ile muamele işlemi yoluyla gerçekleştirilir. Bu sırada hem Al hem de Si türleri yapıdan çözünse de sonrasında, çıkarılan Al türleri, zeolitin dış yüzeyine yeniden tutunurlar ve böylece Si/Al oranını azalmasına neden olurlar.

Bireysel post-sentez işlemler Y zeolitine mezogözenek kazandırmada yetersiz olduğu için bu çalışmada, sıralı post-sentez işlemler uygulandı. Y zeoliti önce desilikasyona (NaOH) ve ardından da alüminasyona ($NaAlO_2$) maruz bırakıldı. Modifiye edilmemiş Y zeolitinin kullanıldığı deney ile toplamda 25 deney yapıldı. Her deney iki örnekle gerçekleştirildi ve ortalamaları alındı. Optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi için farklı derişimlerde (0.5 M, 1 M, 2 M) ve farklı sıcaklıklarda (60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C) selüloz dönüşümü değerleri incelenmiştir. Selüloz dönüşümü; hidrotermal reaktörde, 200˚C sıcaklıkta, 6 saatlik reaksiyon süresince mikrokristal selüloz numunesi (0.5 gram) ve modifiye edilmiş Y zeoliti (0.5 gram) kullanılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonrası numune süzüldü ve 105 ˚C'de kurutulduktan sonra tartıldı. Süzüntü sıvıları Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi'ne(HPLC) analiz edildi.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada Y zeolitinin sıralı post-sentez modifikasyonunun, selülozun değerli kimyasallara katalitik dönüşümü yeşil kimya ilkeleri çerçevesinde araştırıldı.

HPLC sonuçlarında ana ürün olarak formik asit, asetik asit ve laktik asidin ağırlıklı olarak tespit edilmesi selülozun dönüşümüne ait mekanizmanın şu şekilde olabileceği önerilir: başlangıçta selülozun glikoza dönüşümü, glikozun endiol ara ürüne izomerizasyonu, retro-aldol reaksiyonu ile ara üründeki C3-C4 bağlarının yarılması ve gliseraldehitin oluşumu, gliseraldehitin izomerizasyon ve dehidrasyonla metilglioksale ve sonunda laktik asidin eldesi. Bu reaksiyon bazik koşullardan dolayı gerçekleşmiştir. Aynı şekilde formik asitte gliseraldehitten retro-aldol tepkimeleriyle glikolal ve formaldehite dönüşmekte ve formaldehittende formik asit elde edilmektedir.

Ham Y zeoliti ile yapılan deney sonucunda selüloz dönüşümü **22.31%** elde edildi. Desilikasyona maruz bırakılan numuneler incelendiğinde, NaOH derişimin artması ile selüloz dönüşüm oranının artarken,

optimum sıcaklık değerinin 70°C olduğu tespit edildi. Bu numuneler arasında en yüksek dönüşüm 2M, 70°C'de **31.93%** olarak hesaplandı. Bu durumda post-sentez yöntemi ile zeolit Y'nin iyileştirilmesi selüloz dönüşümünü **43%** oranında arttırmıştır.

Desilikasyona maruz bırakıldıktan sonra alümina eklenen numuneler incelendiğinde en yüksek selüloz dönüşümü 1M, 70°C'de **32.95%** olarak hesaplandı. Bu durumda zeolit Y'nin desilikasyonundan sonra alümina ilavesi selüloz dönüşümünü **48%** oranında arttırmıştır.

HPLC sonuçları incelendiğinde, desilikasyon sonrası alümina eklenen numunelerin laktik asit ve formik asit verimlerinin ve seçiciliklerinin arttığı tespit edilmiştir. Desilikasyon ve alüminasyon modifiye işlemleri sonrası en yüksek laktik asit ve formik asit verimleri sırasıyla 4% ve 22.5% iken modifiye edilmemiş zeolit Y ile bu sonuçlar sırasıyla 1.9% ve 7.4% olarak hesaplanmıştır. Modifikasyon işlemi ile verimlerin 2-3 kat artışı söz konusudur. 2M NaOH ve 60°C sıcaklık koşullarında desilikasyon yapılan örnek alüminasyon işleminden sonra en yüksek(4%) laktik asit seçiciliğini vermiştir. En yüksek formik asit seçiciliği ise 0.5 M NaOH ve 90°C sıcaklık koşullarında desilikasyon yapılan örneğin alüminasyonu sonrası 11% olarak elde edilmiştir. Ham zeolit ile yapılan deneylerde seçicilik değerleri formik asit ve laktik asit için sırasıyla 4.2% ve 2.1% olarak bulunmuştur. Modifikasyon işlemi sonrası seçicilik değerlerinde yine 2-3 kat artış gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lignoselülozik Biyokütle, Selüloz, Zeolit Y, Desilikasyon

Kaynakça

1. Catalytic processes of lignocellulosic feedstock conversion for production of furfural, levulinic acid, and formic acid-based fuel components. In New and Future Developments in Catalysis: Catalytic Biomass Conversion, Kamm, B.; Gerhardt, M.; Dautzenberg, G. 1st ed.; Elsevier: 2013; p. 91-113.
2. Ruthenium trichloride catalyzed conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in biphasic system. Lishi Yan, Ruoshui Ma, Huaixin Wei, Liangzhi Li, Bin Zou, Yiwen Xu. 2019. 279: Elsevier, 2019.
3. 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride Room Temperature Ionic Liquid: A New and Powerful Nonderivatizing Solvent for Cellulose, Hao Zhang, Jin Wu, Jun Zhang, and Jiasong He, Macromolecules 2005, 38 (20), 8272-8277
4. Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. Agneev Mukherjee, Marie-Josée Dumont, Vijaya Raghavan: Elsevier, 2014.
5. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design, Javier Pérez-Ramírez, Claus H. Christensen, Kresten Egeblad, Christina H. Christensend and Johan C. Groenef: Chemical Society Reviews, 2008.
6. Acid Properties of Hierarchical Zeolites Y. Datka, Mariusz Gackowski and Jerzy. 2020

SOLVENTLİ POLİÜRETAN KAPLAMALARDA FARKLI ORGANOMETAL KATALİZÖRLERİN KÜRLENME HIZINA VE KURU FİLM ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Ece Özütatlı

Ar-Ge Akzonobel Kemipol
ece.ozutatli@akzonobelkemipol.com.tr

Özet

Poliüretan kaplamalar, hidroksil (-OH) ile izosiyanat (-NCO) reaksiyonu sonucu üretan bağı (-NH-CO-O-) oluşumu esasına dayanan ve bir poliol ile diizosiyanatın katılım polimerizasyonu ile çapraz bağlanması ile oluşan poliüretan kimyasına sahip boya ve verniklerdir [1]. Bu kaplamalarda poliol alkid, polyester veya akrilik gibi bir polioldür. İzosiyanat ise aromatik veya alifatik bir diizosiyanatın dimer veya trimeridir. Ortam sıcaklığında kürlenen poliüretan kaplamalarda poliol ve izosiyanat ayrı ambalajlarda bulunur ve kullanım öncesi karıştırılır. Bu tür kaplamalara iki bileşenli kaplamalar denir. İki bileşen karıştırıldığı anda üretan bağı oluşumu reaksiyonu başlar. Reaksiyon devam ettikçe çapraz bağlanma sonucu molekül ağırlığı arttığından viskozite artar. Karışımın kullanılabilir olduğu süre kap ömrü olarak adlandırılır, karışımın hazırlandığı andaki viskozitesi iki katına çıkana kadar geçen süre olarak ölçülür [2]. Hidroksil-izosiyanat reaksiyonu ortam sıcaklığında yavaş ilerler, bu nedenle kürlenmeyi hızlandırmak için genellikle katalizör kullanılır [3]. Tersiyer aminlerin ve organometallerin poliüretan kaplamalarda katalizör olarak kullanımı yaygındır. Amin ve organometal katalizörler ayrı ayrı kullanılabildikleri gibi, birlikte kullanıldıklarında sinerjist etkiye sahiptir. Bu çalışmada, akrilik poliol ve HDI-biuret bileşnelerinden oluşan bir poliüretan vernik sisteminde, çinko, kalay, alüminyum, bizmut ve zirkonyum kompleksleri gibi farklı organometal katalizörlerin kürlenme hızına, kuru filmin sertlik gelişimine, kap ömrüne ve kimyasal direncine etkisi incelenecektir.

Problem Durumu

Poliüretan kaplamaların kürlenmesi ortam sıcaklığında yavaştır. Poliol- aromatik izosiyanat reaksiyonunun ilk adımında oluşan kararsız bileşikteki azot üzerindeki negatif yük aromatik halkanın pi-elektron sistemi üzerinde delokalize olduğundan bu reaksiyon adımının eşik enerjisi poliol-alifatik izosiyanat reaksiyonuna göre daha düşük olur [4]. Bu nedenle aromatik izosiyanatların reaksiyonu alifatik izosiyanatlardan daha hızlıdır ve katalizör ilavesi gerektirmeyebilir. Alifatik izosiyanat çapraz bağlayıcı kullanılan sistemlerde ise, yüksek sıcaklıkta kürlendirmenin mümkün olmadığı durumlarda, reaksiyonu hızlandırmak için genellikle katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır [2]. Bu amaçla tersiyer amin gibi Lewis bazları ve/veya Lewis asidi metal katalizörler kullanılmaktadır [3]. Kullanımı en yaygın olan tersiyer amin katalizörler trietilamin (TEA) ve trietilendiamindir (TEDA). Organometal katalizör olarak ise dibutiltin dilaurat (DBTDL) kullanımı yaygındır. DBTDL, aromatik ve alifatik izosiyanatların reaksiyonlarını farklı mekanizmalarla katalizler [5]. DBTDL özellikle alifatik izosiyanatların reaksiyonunu hızlandırmada çok etkilidir [3]. Bizmut, Çinko, Zirkonyum gibi diğer metallerin

komplekslerinin kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır [6]. Farklı katalizörlerin reaksiyon hızına, kap ömrüne ve kuru film özelliklerine etkisinin anlaşılması, ortam sıcaklığında kürlenen poliüretan kaplamaların tasarımında katalizör seçiminin hedeflenen özelliklere göre isabetli yapılabilmesi için önemlidir.

Yöntem

Çalışmada, diğer bileşenlerin etkisini elimine etmek için, yalnızca reçine, solvent ve katalizörden oluşan vernik numuneleri kullanılmıştır. DBTDL, bizmut karboksilat, alüminyum-pentandionat şelat kompleksi, çinko kompleksi, amin sinerjist içeren çinko kompleksi, reaktif inceltici içerisinde zirkonyum tetradionat kompleksi, bizmut neodekanoat, çinko neodekanoat ve bizmut+çinko neodekanoat kimyalarında, ticari olarak bulunabilen katalizörler kullanılmıştır. Bunun için, birinci bileşen (poliol bileşeni) olarak stirensiz, primer hidroksil fonksiyonlu bir akrilik reçine ve viskoziteyi ayarlamak için butil asetat kullanılarak basit bir vernik hazırlanmış, bu vernik içine farklı tip ve oranlarda katalizörler ilave edilmiştir. İkinci bileşen (izosiyanat bileşeni; sertleştirici) olarak HDI-biuret çapraz bağlayıcı, butil asetat ile inceltilerek kullanılmıştır. Ayrıca katalizörsüz bir vernik de çalışmaya dahil edilmiştir. Tüm katalizörlü ve katalizörsüz vernikler için aynı sertleştirici kullanılmıştır. Molce NCO/OH oranı 1,2 olarak sabit tutulmuştur. İki bileşen karıştırıldıktan hemen sonra panellere eşit yaş film kalınlığında uygulanarak ortam sıcaklığında (23 ± 2 ºC) kürlendirilmiştir. Paneller üzerindeki kuru filmin sertliği dokuz gün boyunca ölçülerek sertlik gelişimi incelenmiştir [7]. Uygulamadan 10 gün sonra kimyasal direnç [7] ve T bükme testleri yapılmıştır. BK 3 kuruma takip cihazı ile uygulandıktan sonraki 12 saat içindeki kuruma rejimleri takip edilmiştir. Uygulamaya hazır karışımların aralıklarla viskozite ölçümleri yapılarak viskozite artış hızları ve kap ömürleri incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada organometal katalizörlerin metal tiplerinin ve oranlarının kürlenme süresi, sertlik gelişimi, nihai sertlik, nihai kimyasal direnç ve kap ömrü ile ilişkisi incelenmiştir. Model sistemlerde Bizmut ve Bizmut+Çinko kompleksi ve DBTDL katalizörlerin reaktiviteye etkisini inceleyen bir çalışmada, eşit konsantrasyonda kullanılan katalizörlerin ertesi gün ve bir hafta sonra sertlikleri ölçülmüş, HDI çapraz bağlayıcı kullanılan sistemde ertesi gün tüm katalizörlü numunelerin katalizörsüze göre %33 daha sert olduğu, bir hafta sonra ise katalizörsüz numunenin en sert olduğu gözlenmiştir [8]. Bu çalışmadaki katalizörsüz numunenin de reaksiyonunu bir haftada tamamlaması ve en az katalizörlü numuneler ile benzer sertlik değerlerine ulaşması beklenebilir. Yine model sistemde yapılan farklı bir çalışmada Zirkonyum kompleksinin DBTDL ile benzer reaktivitede olduğu gözlemlenmiştir. Aynı çalışmada bazı metallerin karboksilat tuzlarının katalitik aktivitesinin yüksek olduğu, zirkonyum ve alüminyumun ise yalnızca dionate komplekslerinin katalitik olarak aktif olduğu tespit edilmiştir [9].

Genel olarak, katalizör oranı arttıkça reaksiyon hızlanacağından kap ömrünün kısalması beklenir. Kürlenme hızının da buna paralel olarak artması beklenir. Ancak, kurumakta olan boya filminde solvent buharlaşmasının da etkisiyle, çapraz bağ oluşumu ilerledikçe polimer mobilitesi azalacağından, kürlenme de yavaşlayacaktır. Bunlara bağlı olarak, aynı katalizör için, katalizör oranı arttıkça hem kap ömrünün hem de kuruma süresinin kısalması beklenir, kuruma süresinin kap ömrüne oranının ise

azalacağı öngörülebilir. Poliüretan kaplamaların oda sıcaklığında kürlenmesinin bir haftada tamamlandığı kaplama sektöründe yaygın olarak varsayılır. Bu çalışmada, sertlik gelişiminin bir haftada neredeyse durması, kuru filmlerin nihai sertliklerine ulaşmış olmaları beklenir. Reaktiviteyi diğerlerinden daha çok artıran katalizörlerin, mobilitenin daha kısa sürede kısıtlanması nedeniyle, reaksiyonun dönüşümünün daha düşük olması, bunun sonucunda nihai sertliğinin ve kimyasal dayanımının görece geri kalması beklenebilir.

Oranı kap ömrünü en çok etkileyen katalizör olan DBTDL'in oranı üç katına çıkarılınca ilgili karışımın kap ömrü üçte birine inmiştir. Çinko neodekanoat oranının kap ömrüne etkisi ise en az olmuştur; katalizör oranını üç katına çıkarmak kap ömrünü %12,5 kısaltmıştır. Zirkonyum kompleksi kullanılan karışımlar 10 dakikadan kısa süre içinde jelleştiğinden uygulama yapılamamıştır. Katalizörsüz numunenin kap ömrü 24 saatten uzundur. Alüminyum kompleksi kullanılan karışımların kap ömrü 8 saatten uzundur. Bizmut katalizör içeren karışımların kap ömrü diğer katalizörlere göre en kısayken, Çinko katalizör içerenlerinki en uzundur. Buna rağmen, Bizmut ve Çinko katalizör içeren karışımların kuruma hızı ve nihai sertlikleri arasında belirgin farklar gözlenmemiştir. Aynı katalizör için, katalizör oranı farkının nihai sertliği etkilemediği, ancak en yavaş kuruyan Alüminyum katalizörlü ve katalizörsüz karışımların nihai sertliğinin en yüksek olduğu ve günden güne arttığı, daha hızlı kuruyan karışımların ilk günlerde neredeyse nihai sertliğe ulaştığı gözlemlenmiştir. Alınan sonuçlar, anılan teorik beklentiler ile paraleldir.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan, Poliüretan kaplama, Katalizör, DBTDL, Organometal katalizör

Kaynakça

[1] Goldschmidt, A. and Streitberger, H.-J. (2007). 'Coating Material', in *BASF Handbook on Basics of Coating Technology* (p. 90). Hannover, Germany: Vincentz Network.

[2] Müller, B. (2010) 'Catalysts', in *Understanding Additives* (p.90). Hannover, Germany: Vincent Network.

[3] Bieleman, J. (2001). 'Catalytically Active Additives', in *Additives for coatings* (p. 237). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.

[4] Wicks, Z. W. (1999) 'Binders Based on Isocyanates', in *Organic Coatings Science and Technology* (pp.184-185). USA: Wiley-Interscience.

[5] Devendra, R., Edmonds, N.R. and Söhnel, T. (2013) 'Computational and experimental investigations of the urethane formation mechanism in the presence of organotin(iv) carboxylate catalysts', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366, pp. 126–139.

[6] Guhl, D. (2008). *Alternatives to DBTL catalysts in polyurethanes - a comparative study*. European Coatings Conference, Berlin, Germany, 13-15 February 2015.

[7] Lowe, D. C. (1997). *WILEY Surface Coatings Technology, Volume VI, Test Methods for UV & EB Curable Systems* (pp. 76-78). New York: John Wiley & Sons.

[8] Guhl, D. (2008). *Bismuth Catalysts and Their Performance in Polyurethane Applications.* Erişim adresi: www.researchgate.net/publication/263746144 (accessed on 14 June 2018).

[9] Blank, W. J.; He, Z. A.; Hessell, E. T. Catalysis of the Isocyanate-Hydroxyl Reaction by Non-Tin Catalysts. Prog. Org. Coatings 1999, 35 (1–4), 19–29.

BOR KATKISI İLE KOBALT BAZLI FİSCHER-TROPSCH SENTEZİ KATALİZÖRLERİNİN SÜLFÜR ZEHİRLENMESİNİN ÖNLENMESİ: ATOMİK ÖLÇEKTE KAVRAYIŞLAR

Ali Can Kızılkaya

Kimya Mühendisliği İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
alicankizilkaya@iyte.edu.tr

Özet

Fischer-Tropsch Sentezi (FTS), endüstriyel olarak doğalgaz ve kömürden sentetik yakıt üretiminde kullanılan, aynı zamanda biyokütle ve CO_2'den yeni nesil yakıtlar üretimi için de yüksek potansiyele sahip önemli bir kimyasal teknolojidir. Kobalt katalizörler yüksek etkinlik ve yüksek uzun zincirli hidrokarbon seçicilikleri gibi avantajları nedeniyle endüstriyel olarak tercih edilen katalizörlerin başında gelmektedir. Bu avantajlarına rağmen, kobalt katalizörlerin, başta sülfür bileşikleri olmak üzere, tepkenler içindeki çeşitli safsızlıklar nedenli hızlı deaktivasyonları başlıca dezavantajları arasında bulunmaktadır. Bor katkısı sayesinde kobalt katalizörlerin karbon birikimi nedenlei deaktivasyonlarının engellenebileceği literatürde gösterilmiş olsa da bor katkısının sülfür zehirlenmesine nasıl etki edeceği konusunda atomik ölçekte kavrayışlar bulunmamaktadır.

Bu çalışmada H_2S adsorpsiyonu ve parçalanması, katkısız ve bor katkılı kobalt nanoparçacık yüzeylerinde, Co(111) üzerinde atomik ölçekte, yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak moleküler modelleme ile incelenmiştir. Sonuçlar bor katkısının H_2S molekülünün kobalt yüzeyine doğrudan bağlanmasını engellediğini ve H_2S adsorpsiyonunun bor katkısı üzerinde meydana geldiğini göstermektedir. Aynı zamanda H_2S parçalanması da özellikle HS'den atomik sülfür oluşumuna neden olan elemanter tepkimenin büyük oranda yavaşlaması sonucunda engellenmektedir. Özetle sonuçlar, bor katkısının kobalt yüzeylerinde sülfür bileşiklerinin konsantrasyonunu azalttığını ve H2S parçalanması sonucu oluşan atomik sülfür oluşumunu büyük oranda yavaşlattığını göstermektedir. Bu sonuçlar, bor katkısının kobalt katalizörlerinin sülfür zehirlenmesini engellemek için etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Problem Durumu

Fosil yakıt kullanımının geçtiğimiz yüzyıl içinde hızlı şekilde artışı, CO_2 salınımları nedenli iklim değişikliğine neden olurken, aynı zamanda yeni enerji kaynaklarının bulunması ihtiyacını oluşturmuştur. Fischer-Tropsch Sentezi (FTS), endüstriyel olarak doğalgaz ve kömürden sentetik yakıt üretiminde kullanıldığı gibi, biyokütle ve CO_2'den yeni nesil yakıtlar üretimi için de en uygun yöntem olması nedeniyle, yakın gelecekte önemi daha da artacak teknolojilerden biri olarak görülmektedir [1]. FTS ile sentetik yakıt üretimde kobalt katalizörler yüksek etkinlik ve uzun zincirli hidrokarbon seçicilikleri gibi avantajları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Kobalt katalizörlerinin bu avantajları yanında, safsızlıklar tarafından hızlıca zehirlenerek etkinliklerinin azalması, önemli

dezavantajları arasında bulunmaktadır. Bu nedenle, zehirlenme nedenli katalizör deaktivasyonun engellenmesi gerek akademik, gerekse endüstriyel olarak yüksek önem taşımakta olup, zehirlenmeye dirençli katalizörler geliştirilmesi önemli araştırma alanları arasında yer almaktadır [2].

Kobalt katalizörlerin zehirlenmesine neden olan safsızlıkların başında sülfür bileşikleri gelmektedir. Sülfür bileşikleri, FTS reaktörüne ağırlıklı olarak hidrojen sülfit halinde gelmekte olup, zehirlenmeye neden olan sülfür formunun atomik sülfür olduğu deneysel yüzey bilimi çalışmalarıyla gösterilmiştir. Kızılkaya araştırma grubu tarafından yapılan güncel bir çalışmada ise atomik sülfürün katalizör zehirlenmesine yol açmasının temel nedeninin kobalt yüzeyinde, FT sentezinin temel tepkenlerinden olan CO' in adsorpsiyonunu büyük ölçüde engelleyerek, aynı zamanda CO parçalanmasını da inhibit etmesi olduğu gösterilmiştir [3].

Güncel bir çalışmada Pd ve Pt gibi belirli metal katalizörlerin sülfür zehirlenmesinin engellenmesinde bor katkılarının etkili olabileceği gösterilmiştir[4]. Kobalt katalizörleri için ise bor katkısının, yüzeyde karbon birikimi dolayı katalizör deaktivasyonunu engellediği deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle gösterilmiştir [5]. Fakat bor katkısının sülfür zehirlenmesine etkileri konusunda reaktör ölçeğinde yapılmış deneysel bir çalışma dışında yayın bulunmamaktadır. Literatürdeki bu deneysel çalışmada, bor katkılı kobalt katalizörlerinin yapısı ve sülfür zehirlenmesini ne şekilde engellediği konusunda net çıkarımlar yapılamamıştır. Bor katkılı kobalt yüzeylerinin yapı-fonksiyon ilişkilerini H_2S parçalanması konusunda saptayabilmek için, bu çalışmada kobalt yüzeyleri üzerinde bor katkısının H_2S adsorpsiyonuna ve parçalanmasına etkileri atomik ölçekteki moleküler modelleme hesaplamaları ile incelenmiştir.

Yöntem

Periyodik Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) hesaplamaları, Vienna Ab-initio Simülasyon Paketi (VASP) kullanılarak yapılmıştır. Değişim-korelasyon enerjisi, yerel olmayan vdW-DF korelasyon etkileşimlerini içerecek şekilde revize edilmiş Perdew–Burke–Ernzerhof fonksiyoneli (revPBE) ile hesaplanmıştır. VdW-DF fonksiyonelinin kullanılması, kobalt yüzeyine vdW etkileşimleri ile zayıf bağlanan H_2S moleküllerinin adsorpsiyon enerjilerinin de yüksek doğrulukla hesaplanmasını sağlamıştır.

Yüzeyler, vdW-DF fonksiyoneli ile optimize edilmiş, 3.56 Å'lik bir kafes parametresine sahip bir yığın fcc-Co yapısından kesilmiştir. Hesaplanan kafes parametresi, 3,55 Å deneysel değeri ile çok iyi eşleşmiştir. Elektron-iyon etkileşimi, projektörle artırılmış dalga (PAW) yöntemi kullanılarak modellenmiştir. Kobaltın manyetik özelliklerini dikkate alan spin-polarize hesaplamalar, 500 eV'lik bir düzlem dalga kesme enerjisiyle yapılmıştır. Yüz merkezli kübik (fcc) Co nanoparçacıklarının yüzey terasları, p(3x3) birim hücreli, 4 atomik katman kalınlığındaki Co(111) levhaları ile modellenmiştir.

Levhaların z yönündeki en alttaki 2 katmanındaki atomlar önceden optimize edilmiş konumlarında sabit tutulurken, optimizasyon hesaplamaları sırasında diğer tüm atomların gevşemesine izin verilmiştir. Karşılıklı uzay, Monkhorst-Pack yöntemi kullanılarak otomatik olarak oluşturulan (5x5x1) k-noktalı ızgara ile örneklenmiştir. Z-doğrultusunda birbirini izleyen levhalar arasında eşleşmeyi önlemek için

levhalar arasına 15 Å'lik bir vakum yüksekliği yerleştirilmiştir. Yapısal modeller, atomlara etki eden tüm kuvvetler 0.02 eV/Å'den küçük olana kadar optimize edilmiştir. Tüm optimizasyonlar için z yönündeki dipol düzeltmeleri kullanılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Proje kapsamında öncelikle sülfür safsızlıklarının FTS reaktörüne ulaşmasındaki temel kaynak madde olan hidrojen sülfit gazının kobalt katalizör nanotanecik yüzeyleri ile etkileşimleri incelenmiştir. Daga ve Kizilkaya tarafından da belirtildiği üzere, kobalt yüzeyleri üzerinde sülfür zehirlenmesine yol açan temel sülfür bileşeninin atomik sülfür olduğu literatürdeki deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. Bu nedenle H_2S gazının kobalt yüzeylerinde adsorpsiyonu ve atomik sülfüre parçalanma mekanizmasının anlaşılması gerekmektedir. H_2S parçalanması metal yüzeyler üzerinde SH ve S oluşumuna yol açan iki elemanter tepkimeyi içeren bir mekanizma ile gerçekleşmektedir.

YFT yöntemi ile gerçekleştirilen moleküler modelleme sonucunda, temiz (katkısız) Co(111) yüzeyleri üzerinde H_2S'in sırasıyla 33 ve 7 kJ/mol aktivasyon bariyerleri ile kolayca HS ve atomik sülfüre parçalanabildiğini göstermiştir. H_2S, SH ve S adsorpsiyon enerjileri sırasıyla 43, 258 ve 493 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar H_2S molekülünün yüzeyde zayıf kimyasal bağlarla tutunduğunu gösterirken, SH ve S türlerinin yüksek adsorpsiyon enerjileri ile yüzeye güçlü bir şekilde bağlandıklarını göstermektedir. Bu sonuçlar katkısız kobalt yüzeyleri üzerinde düşük miktarda H_2S gaz fazı kontrasyonunda bile yüksek miktarda atomik sülfür oluşabileceğini göstermektedir.

Bor katkılı kobalt yüzeyleri üzerinde ise hem H2S adsorpsiyonu hem de H_2S parçalanması ile ilgili önemli değişiklikler gözlenmiştir. Bor katkılı kobalt yüzeylerinde H_2S molekülünün adsorpsiyon enerjisi bor atomuna bağlıyken 37 kJ/mol, kobalt yüzeyi üzerinde ise 29 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar H_2S molekülünün bor katkılı kobalt yüzeylerinde ağırlıklı olarak bor atomu üzerinde adsorbe olacağını ve kobalt yüzeyleri ile etkileşimlerinin azalacağını göstermektedir. Bor katkısına bağlı bu H_2S moleküllerinin parçalanması sonucu oluşan SH molekülünün yine bor katkısı üzerinde olacağı ve kobalt yüzeylerine ulaşması için 108 kJ/mol değerinde yüksek bir enerji bariyerine ihtiyaç duyacağı hesaplanmıştır. Oluşan SH molekülünün atomik sülfüre parçalanması için gereken aktivasyon bariyeri de bor katkılı yüzeylerde, katkısız kobalt yüzeyine göre 67 kJ/mol değerinde önemli bir artış göstermektedir. Bu sonuçlar, bor katkısının kobalt yüzeylerinde hem H_2S adsorpsiyonunu hem de H_2S parçalanmasını önemli ölçüde kısıtlayarak, sülfür nedenli katalizör deaktivasyonunu engelleyebildiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Katalizör, bor, kobalt, sülfür, Fischer-Tropsch Sentezi, moleküler modelleme, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.

Kaynakça

(1) Jeske, K.; Kizilkaya, A. C.; López-Luque, I.; Pfänder, N.; Bartsch, M.; Concepción, P.; Prieto, G. Design of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for the Combined Production of Liquid Fuels and Olefin

Chemicals from Hydrogen-Rich Syngas. ACS Catal. 2021, 11 (8), 4784–4798. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05027.

(2) Tsakoumis, N. E.; Ronning, M.; Borg, O.; Rytter, E.; Holmen, A. Deactivation of Cobalt Based Fischer-Tropsch Catalysts: A Review. Catal. Today 2010, 154 (3â€“4), 162–182.

(3) Daga, Y.; Kizilkaya, A. C. Mechanistic Insights into the Effect of Sulfur on the Selectivity of Cobalt-Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis: A DFT Study. Catalysts 2022, 12 (4). https://doi.org/10.3390/catal12040425.

(4) Almofleh, A.; Aljama, H. A. Boron Doping to Limit Sulfur Poisoning on Metal Catalysts. ChemCatChem 2023, 202201545, 1–8. https://doi.org/10.1002/cctc.202201545.

(5) Tan, K. F.; Chang, J.; Borgna, A.; Saeys, M. Effect of Boron Promotion on the Stability of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts. J. Catal. 2011, 280 (1), 50–59. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.002.

(6) Li, J.; Coville, N. J. Effect of Boron on the Sulfur Poisoning of Co/TiO2 Fischer-Tropsch Catalysts. Appl. Catal. A Gen. 2001, 208 (1–2), 177–184. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00705-5.

KRİSTAL YAPININ COCUCRNİAL KATYONLU YÜKSEK ENTROPİLİ OKSİTLERİN ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSINA ETKİSİ

Ali Burçay Coşkuner*, Tuncay Erdil & Çiğdem Toparlı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
burcay.coskuner@metu.edu.tr

Özet

Yeşil hidrojen üretim çalışmaları daha sürdürülebilir bir kimya endüstrisi için gelecek vaad etmektedir çünkü hidrojen kimya endüstrisinin vazgeçilmez kimyasalı olarak hali hazırda pek çok uygulamada var olurken, potansiyel yeni kullanım alanları da yakın gelecekte var olacaktır. Günümüzde, çoğunlukla hidrojenleme tepkimelerini baz alan kimyasal süreçlerde kullanılmaktadır. Yakın gelecekteki yeni kullanım alanları olaraksa sürdürülebilir çelik üretimi ve yakıt hücresi teknolojileri sıralanabilir. Yüksek üretim maaliyetlerinden ötürü, yeşil hidrojen üretim dilimi küresel hidrojen üretim pastasının ancak yüzde 4'üne denk gelmektedir. Çalışmalarımızın temel amacı yeşil hidrojen üretim maliyetlerini, suyun alkali su elektrolizörlerinde ayrışma tepkimelerini hızlandıracak elektrokatalizörler üreterek düşürmek. Bu çalışmada aynı elementlerden oluşmuş fakat farklı kristal yapılarına sahip iki elektrokatalizör elektrokimyasal performansları açısından değerlendirildi. Elektrokatalizör olarak iki tip oksit malzeme test edildi: yüksek-entropili spinel oksit $(CoCuCrNiAl)_3O_4$ ve yüksek-entropili kaya tuzu yapılı oksit (CoCuCrNiAl)O. Yüksek entropili malzemelerin kullanılmasının altında yatan en temel neden sahip oldukları yüksek termodinamik kararlılıktan ötürü, kullanıldıkları sürece kararlı kalabilmeleridir. Bu çalışma kristal yapı farklılıklarının elektrokimyasal performansı nasıl etkilediğini açıklamayı hedeflemektedir.

Problem Durumu

Bugünlerde kimya endüstrisinde sürdürülebilir üretim yöntemleri daha çok çalışılmalı çünkü gezegenimizin nüfusu hızlı bir şekilde artmakta ve insanlığın sahip olduğu ulaşılabilir kaynaklar azalmaktadır. Hidrojen kimya endüstrisinin olmazsa olmaz kimyasallarından olduğu için Dünya genelindeki hidrojen üretimi daha sürdürülebilir olmalıdır. Gün geçtikçe dikkatleri üzerine çeken üretim yöntemleri, suyun elektrolizi ve biyogaz gibi, bulunmakta fakat genel olarak bunlar, şu anda araştırma fazındadırlar. Halihazırda bu yöntemlerin uygulamalarına endüstride rastlanmasına rağmen, üretilen hidrojenin birim maliyeti hala istenilen kadar düşük değildir. Yeşil hidrojen üretim süreçlerinin, karbon ayak izi yüksek süreçlerin yerini alması için çözülmesi gereken problemler ve süreçlerin iyileştirilmeleri gerekmektedir. Çalışmalarımız genel olarak alkali su elektroliz teknolojisini geliştirmeye odaklanmaktadır. Bu teknolojinin problemlerinin bazı çözümleri şu şekildedir; ohmik iç direncin hücre bileşenlerinin konfigürasyonunu ayarlayarak düşürülmesi, elektrot yüzeylerinde beliren istenmeyen reaksiyonları engellenmesi, uygun yüzey kaplama yöntemleriyle ve/veya yüksek performanslı elektrokatalizörlerle hidrojen üretim verimliliğinin arttırılması, iyonik iletkenliği yüksek, kaliteli

membranlar kullanılması. Bu çalışma temelde üstün performanslı katalizörler aracılığıyla, mümkün olduğunca düşük elektrik enerjisi kullanarak, hidrojen üretim hızını maksimize etmeyi amaçlamaktadır. Bu amaç başarıya ulaşırsa, yeşil hidrojen fiyatları küresel ölçekte karbon ayak izi yüksek hidrojen fiyatlarıyla rekabet edebilecektir.

Yöntem

Elektrokatalizör olarak yüksek-entropili oksit malzemeler, laboratuvar düzeyinde sol-gel yöntemi kullanılarak üretilir. Çalışmamız boyunca sentezlenen katalizörler bazı üretim-sonrası işlemlerle beraber bu yöntemle üretilmiştir. Katalizör hazırlama aşamasından sonra hazırlanan katalizörün kristal yapısı ve faz bilgileri X-ışını difraktometresi (XRD) analiziyle belirlendi. İstenilen ve tek fazda elde edilen malzemenin elektrokinetiğini anlamak adına elektrokimyasal testleri potansiyostat kullanılarak yapıldı. Elektrokatalizörün çalışma potansiyelini ölçmek için doğrusal tarama voltametrisi (LSV) ve döngüsel voltametri (CV) deneyleri yapıldı. Elde edilen verilerin ışığında çalışılan katalizör için, suyun ayrışma tepkimelerinde gerekli olan elektron sayısı hesaplandı. Bu testlerin yanı sıra katalizörün alkali ortamdaki iletkenliğini ölçmek için elektrokimyasal empedans spektrometresi (EIS) deneyleri de yapıldı. EIS yönteminde farklı frekanslarda alternatif akımlar elektroda uygulanır. Bu yöntemde kinetik kararsızlıkları ve katalizör kaplı elektrot yüzeyinde, baloncuk oluşumundan kaynaklı kütle birikimlerini (oksijen baloncukları) önlemek için dönen disk elektrot (rotating disc electrode) kullanılır. Bu testler sonucunda elektrokatalizörün performansı hakkında fikir sahibi olunur, fakat pratikte nasıl davranacağını öğrenmek adına elektrolizör hücresinde test etmek de gerekmektedir. Böylece elektrolitik cihaza sağlanan enerjnin hidrojen üretebilme kapasitesi gözlemlenmiş olur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Malzemelerin kristal yapı farklılığının elektrokatalitik performansını ne derece etkilediğini deneysel sonuçlara dayanarak açıklamayı beklemekteyiz. Farklı kristal yapı etkileri atomsal oksijen boşluklarından, difüzyon ve tepkime mekanizması karakteristiği gibi özelliklerden kaynaklanmaktadır. Daha az miktarda oksijen içeriğine sahip olduğu için kaya-tuzu yapılı oksidin, spinel yapılı okside kıyasla daha üstün performans göstermesi beklenebilir çünkü oksijen içeriğinin artması malzemeyi görece daha yalıtkan yapabilir, yüksek performanslı bir elektrokatalizörün akım iletkenliğinin iyi olması beklenir. Dahası, şu ana kadar çalışılmış oksijen oluşum reaksiyonu için gerekli çalışma potansiyelleri Du et al. (2022) makalesinde listelenmiş olup, fark edilebildiği üzere spinel yapılı malzemeler genel olarak daha yüksek elektriksel potansiyeller gereksinmiş. Pratik uygulamada malzemeler termodinamiksel denge potansiyelinden daha yüksek çalışma potansiyeline gerek duyarlar çünkü elektrokimyasal tepkimeleri gerçekleştirebilmek için katalizörün çalışması sırasında gerçekleşen tersinmez olaylara da enerji harcanır. Bu tersinmez olaylar; hücre boyunca var olan ohmik direnç, derişim polarizasyonu, aktivasyon polarizasyonu ve elektrokimyasal tepkimenin yük transfer kinetiği gibi faktörlerden kaynaklanır. Du et al. (2022) makalesinde listelediği elektrokatalizör karşılaştırma çalışmalarının çoğu benzer elektrolitik hücre ortamında yapılmıştır, bu sayede elektrokatalizörlerin yük transfer kinetiği ve ohmik direnç kıyasları açık bir şekilde anlaşılabilir hale gelir. Bizim elektrokatalizör karşılaştırma çalışmamız da literatürle benzer yöntemleri takip eder. Şu ana kadar, kaya-tuzu yapılı oksit

malzeme spinel yapılı olana kıyasla daha yüksek yapısal kararlılık gösterdi. Farklı elementlerin birbileriyle farklı oranlarda kombinlenlendiği katalizörler tamamen beklenmedik katalitik davranışlar sergileyebilir. Bu fenomen de element çeşitliliğinin sinerjitik etkisi olarak tanımlanır. Yüksek-entropili malzemelerin kullanılmasının ardındaki temel konsept budur. Karışma entropisinin matematiksel analizinin sonucu olarak, oksit malzemenin katyonik bileşimleri aynı oranda olmalıdır. Bu sebeple, termodinamiksel olarak kararlı elektrokatalizörler sentezlemek adına eşit mol sayılarında metal öncülleri kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokataliz, SuyunElektrolizi, OksijenOluşumTepkimesi, YeşilHidrojen

Kaynakça

[1] Souza Filho, I. R., Springer, H., Ma, Y., Mahajan, A., da Silva, C. C., Kulse, M., & Raabe, D. (2022). Green steel at its crossroads: Hybrid hydrogen-based reduction of iron ores. *Journal of Cleaner Production*, *340*, 130805.

[2] Sharaf, O. Z., & Orhan, M. F. (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, *32*, 810-853.

[3] Du, N., Roy, C., Peach, R., Turnbull, M., Thiele, S., & Bock, C. (2022). Anion-exchange membrane water electrolyzers. *Chemical Reviews*, *122*(13), 11830-11895.

[4] Bayraktar, D. O., Lökçü, E., Ozgur, C., Erdil, T., & Toparli, C. (2022). Effect of synthesis environment on the electrochemical properties of (FeMnCrCoZn) 3O4 high-entropy oxides for Li-ion batteries. *International Journal of Energy Research*, *46*(15), 22124-22133.

[5] Feng, D., Dong, Y., Nie, P., Zhang, L., & Qiao, Z. A. (2022). CoNiCuMgZn high entropy alloy nanoparticles embedded onto graphene sheets via anchoring and alloying strategy as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Chemical Engineering Journal*, *430*, 132883.

[6] Santoro, C., Lavacchi, A., Mustarelli, P., Di Noto, V., Elbaz, L., Dekel, D. R., & Jaouen, F. (2022). What is Next in Anion-Exchange Membrane Water Electrolyzers? Bottlenecks, Benefits, and Future. *ChemSusChem*, *15*(8), e202200027.

FOTOKATALİTİK YÖNTEM İLE PROPİLPARABEN'İN METAL OKSİT KATALİZÖRLER VARLIĞINDA ATIKSULARDAN GİDERİMİ

Dilek Küçüklü [1,*], Gülin Selda Pozan Soylu [2] & Derman Akşit [2]

[1] Kimya Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
dilek.kucuklu.10@gmail.com

Özet

Propylparaben kozmetik, ilaç, endüstriyel ve endüstriyel gıda gibi alanlarda koruyucu kimyasal olarak kullanılan bir maddedir. Bu çalışmada, içme sularında ve atıksularda bulunan propilparabenin tamamen parçalanması yada daha az zararlı bileşiklere dönüştürülmesi amacıyla yarı iletken fotokatalizörler (ZnO, Bi_2O_3 ve TiO_2) sentezlenmiştir.

Katalizör hazırlama aşamasında, oksit katalizörün sentez metodu, çözelti pH'ı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı gibi değişkenler göz önünde bulundurulmuştur. Fotokatalitik reaksiyonlar UV-B, görürünür lamba ve güneş ışığı varlığında yapıılmış ve kirletici konsantrasyon değişimi UV-Vis spektrofotometresinde takip edimiştir. Işık kaynağı, H_2O_2 miktarı gibi bazı parametreler de reaksiyon kinetiği açısından dikkate alınmıştır. Ayrıca daha hızlı fotokatalitik aktivite sağlamak amacıyla katalizör yapısına yüzey aktif madde (HTAB) ilavesi ile metal olsit yapılara ait kristal boyutta ve bant boşluk enerjisinde azalma meydana gelmiştir. Katalizörlerin optik ve yapısal özellikleri BET, XRD, FTIR, DRS, SEM analizleri ile belirlenmiştir. Aktivite sonuçlarından saf Bi_2O_3 katalizörünün diğer metal oksit yapılara göre daha yüksek aktivite gösterdiği ve 45 dak. sonunda propilparabenin %98'inin bozunduğu anlaşılmıştır.

Problem Durumu

Propilparaben (PP), fenol para-hidroksibenzoik asidin bir propil esteridir. 1930'lu yıllardan beri propilparaben kozmetik, ilaç, endüstriyel ve endüstriyel gıda gibi alanlarda koruyucu kimyasal olarak kullanılan bir maddedir. 2000'li yılların başlarında bilim insanları ve araştırmacılar propilparabenin insan sağlığı üzerinde etkileri hakkında araştırmalar ortaya koymaya başlamıştır.

Bazı araştırmacılar, parabenlerin östrojene karşı potansiyel bir etkiye sahip olduğunu ve parabenlerin yaygın kullanımının insan sağlığı zarar verebileceğini göstermiştir. Çalışma, parabenler ile göğüs kanseri arasında bir bağlantı olduğunu göstermiştir. Ayrıca eczacılık ve kişisel bakım ürünlerinin kullanımının artması propilparabenin yıkanma, tuvalet, lavabo ve çöp kutularına yanlış atılması yoluyla doğal çevredeki konsantrasyonunun da artmasına sebebiyet vermiştir. Geçtiğimiz yıllarda parabenler içme suları, yer altı suları, hatta anne sütünde bile tespit edilmiştir. Bu durum propilparabenin insan, çevre ve hayvanlara karşı oluşturduğu sağlık riskini arttırmaktadır. SCCS propilparabenin kozmetik

ürünlerinde kullanımını %0.14 ile sınırlandırmıştır. Bu nedenle, bu bileşiklerin bozundurulması için etkili teknikler geliştirmek gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı propil parabenin fotokatalitik bozunumunu farklı ışık kaynakları altında ve ZnO, Bi_2O_3 ve TiO_2 katalizörleri varlığında incelemektir.

Yöntem

1. ZnO Hazırlanması

0.6M 50mL $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ çözeltisi hazırlanır. Ultrasonik banyoda 50°C'de 10 dk karıştırılır. Manyetik karıştırıcıda 65°C'ye ısıtıldıktan sonra pH=10'a ayarlanır. pH ayarlaması %25 saflıkta NH3 ile yapılır. 65°C'de 2 saat karıştırılır.

Daha sonrasında ürün süzülür ve 2 saat boyunca deiyonize su ile yıkanır. 100°C'de 20 saat kurutulur. Ürün kalsinasyon öncesi öğütülür. 500°C'de 5 saat 10°C/dk hızında kalsine edilir.

2. Bi_2O_3 Hazırlanması Co-Precipitation Yöntemi

1.12M 20 mL HNO_3 çözeltisi hazırlanır. ve 0.2M 200 mL çözeltisi hazırlanıp 15dk ultrasonik banyoda karıştırılır. 1.9408 gram, 4 mmol Bi(NO3)2.5H2O tartılır. $Bi(NO_3)2.5H_2O$ çözeltisi üzerine HNO_3 eklenerek 15dk ultrasonik banyoda karıştırılır. Bu karışım üzerine manyetik karıştırma altında pH ayarı yapmak üzere NaOH çözeltisi damla damla ilave edilir. pH 9 ve pH 11'de sentez işlemleri yapılmıştır. 75°C'de 2 saat karıştırılır. Daha sonrasında ürün süzülür ve birkaç kere deiyonize su ve mutlak etanol ile yıkanır. 80°C'de 2 saat kurutulur. Ürün kalsinasyon öncesi öğütülür. 450°C'de 5 saat 10°C/dk hızında kalsine edilir.

3. TiO_2 Hazırlanması

Manyetik karıştırma altında 45 mL etanol üzerine 45 mL $TiCl_4$ damla damla ilave edilir. Ürün 30dk karıştırma altında bekletilir. Daha sonrasında ürün etüvde 80°C'e sıcaklıkta kuruyana kadar 2 gün boyunca bekletilir. Ürün kalsinasyon öncesi öğütülür. 600°C'de 4 saat 10°C/dk hızında kalsine edilir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Propilparaben (PP), fenol para-hidroksibenzoik asidin bir propil esteridir. Paraben ailesi arasında daha sık tespit edilen bileşikler metil-, etil- ve propilparabendir (sırasıyla MP, EP ve PP).

Adsorpsiyon, aktif çamur prosesi, ışığa duyarlı bozunma, UV fotoliz, H_2O_2/UV ve ileri oksidasyon süreçleri (AOPs) olarak ozonlama veya heterojen fotokataliz dahil olmak üzere bu paraben bileşiklerinin azaltılması için çeşitli teknolojik yaklaşımlar bildirilmiştir.

Fotokatalitik teknoloji, atık sulardaki organik kirleticilerin arıtılması için avantajlı yollardan biridir. Çünkü güneş ışığını doğrudan kullanabilir, çevre koşullarında kullanılabilir ve yüksek bozunma verimliliği sağlayabilir.

Fotokatalitik Aktivite

Hazırlanan katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri, Luzchem,2xUV-B lamba ve bir fotokimyasal reaktör kullanılarak UV-B ışık ışınlaması altında ppb'nin suda parçalanmasıyla değerlendirildi. Her deney, 0.1 g sentezlenmiş fotokatalist ve 50 mL PPB sulu çözeltisi ile gerçekleştirildi. Işınlamadan önce, süspansiyon, sistemin adsorpsiyon–desorpsiyon dengesini sağlamak için 90 dakika boyunca manyetik karıştırma altında karanlıkta tutuldu. Verilen zaman aralıklarında oluşan süspansiyon katıları 0.45 µm'lik filtre kullanılarak çözeltiden ayrıldı ve PPB konsantrasyonlarını belirlemek adına UV-Vis spektroskopisi kullanılarak 256,239 nm karakteristik bandında absorbans kaydedilerek ölçüldü.

Yapılan işlemler sonucunda 0,2,15,30,45,60,90 ve 120. dakikalardan örnekler alınmuş olup UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir. 120dk'da TiO_2 için %93,05 pH 10'a ayarlanmış ZnO için %30,4 pH 11'e ayarlanmış Bi_2O_3 için %100, pH 9'a ayarlanmış Bi_2O_3 için %98.6, SDS metoduyla 1:1 ve 1:3 oranında modifiye edilmiş pH 11 için sırasıyla, %24,32 ve %4.76'lık bozunma tespit edilmiştir.

Özellikle, TiO_2 ve Bi_2O_3 fotokatalizörleri, propylparaben bileşiğinin suda bozunması için yüksek fotokatalitik aktivite göstermişlerdir. Elde edilen bu sonuçlar, daha iyi fotokatalitik performans elde etmek için katalizörün pH ve yüzey modifikasyonunun optimize edilmesinin bozunma üzerindeki etkisine de dikkat çekmiştir.

Anahtar Kelimeler: katalizör, fotokataliz, paraben, probilparaben, yeşil kimya

Kaynakça

[1] P.D. Darbre, A. Aljarrah, W.R. Miller, N.G. Coldham, M.J. Sauer, G.S. Pope, Concentrations of parabens in human breast tumours, J. Appl. Toxicol. 24 (2004) 5–13.

[2] P.W. Harvey, D.J. Evere, Significance of the detection of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens) in human breast tumours, J. Appl. Toxicol. 24 (2004) 1–4.

[3] D. Błedzka, J. Gromadzińska, W. Wasowicz, P.D. Darbre, A. Aljarrah, W.R. Miller, N.G. Coldham, M. Saue Jr., S. Pope, Parabens. From environmental studies to human health, Environ. Int. 67 (2014) 27–42.

Toxicity and removal of parabens from water: A critical review by Nathaniel B. Bolujokoab Emmanuel I. Unuabonahab Moses O. AlfredabAemere Ogunlajabc Olumuyiwa O.Ogunlajabd Martins O. Omorogieab Olumide D. Olukannibe (2021) 3-4.

[4] V. Acevedo-García, E. Rosales, A. Puga, M. Pazos, M.A. Sanroman, ´ Synthesis and use of efficient adsorbents under the principles of circular economy: Waste valorisation and electroadvanced oxidation process regeneration, Sep. Purif. Technol. 242 (2020) 116796, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116796.

[5] J. Lu, H. Li, Y. Tu, Z. Yang, Biodegradation of four selected parabens with aerobic activated sludge and their transesterification product, Ecotoxicol. Environ. Saf. 156 (2018) 48–55, https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.078.

METANIN METANOLE BAKIR-ZEOLİTLERLE DOĞRUDAN ÇEVİRİMİ

Azad Yılmaz* & Bahar İpek Torun

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
azady@metu.edu.tr

Özet

C1 kimyasındaki en önemli moleküllerden biri olan metan, doğal gaz, kaya gazı, kömür yatağı gazı, yanıcı buz vb. maddelerde bulunabilir. Ancak, bu CH_4 rezervlerinin çoğu uzak bölgelerde yer almaktadır ve bu da CH_4'ün kullanımı için taşınma ihtiyacını göstermektedir. Metanın küçük ölçekte taşınabilir değerli sıvı yakıtlara ekonomik olarak dönüştürülmesi, üretilen metanın verimli kullanımı için gereklidir. Özellikle kaya gazı üretimindeki artışla birlikte, metanın atmosferik basınç ve düşük sıcaklıklarda doğrudan metanole dönüştürülmesi kimya ve kataliz alanlarında ilgi çekici bir süreç olmuştur. Bu noktaya kadar, bakır ve demir değişimli zeolitler, kademeli bir süreçte yüksek seçicilikle metanı metanole dönüştürebilen katalizörler olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [1][2]. Bununla birlikte, gaz fazında metanolün yüksek seçicilikle katalitik olarak sürekli üretimi üzerine çok az çalışma bulunmaktadır.

Bu bağlamda, N_2O kullanılarak doğrudan metandan metanole oksidasyonunda bakır konsantrasyonunun yanı sıra zeolit çerçeve yapısının (FER ve SSZ-39) etkisi araştırılmıştır. Mezogözenekli veya nano-parçacık boyutlu Cu-zeolit katalizörlerinin tasarımı ve sentezi, difüzyon yolunu kısaltacağı perspektifiyle metanol seçiciliğini ve aktivitesini artırmak için çalışılmıştır. Zeolitlerin bakır içeriklerinin ve kristal boyutlarının metanol üretimi ve seçiciliği üzerindeki etkileri atmosferik basınçta ve 325°C'de katalitik olarak test edilmiştir. En yüksek metanol oluşum aktivitesi, %77 metanol seçiciliği ile 803 μmol/g/saat olarak oldukça düşük bakır içeriğine (41 μmol Cu/g) sahip Cu-Ferrierite üzerinde bulunmuştur.

Problem Durumu

Metanın küçük ölçekte taşınabilir değerli sıvı yakıtlara ekonomik olarak dönüştürülmesi, kaya gazından üretilen metanın verimli bir şekilde kullanılması için en zorlu husus olmaya devam etmektedir. Bu nedenle, metanın atmosferik basınç ve düşük sıcaklıklarda metanole doğrudan dönüştürülmesi, kimya ve kataliz alanlarında çok büyük bir önem arz etmektedir. Bu noktaya kadar, Cu ve Fe ile değiştirilmiş zeolitler, kademeli bir süreçte yüksek seçicilikle metanı metanole dönüştürebilen katalizörler olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [2]. Bununla birlikte, gaz fazında metanolün yüksek seçicilikle katalitik olarak sürekli üretimi üzerine çok az çalışma bulunmaktadır (Tablo 1'e bakınız). Bu çalışmada, Cu-Ferrierite kullanılarak metanol oluşumunda ve metanol seçiciliğinde bakır içeriğinin ve mezo-

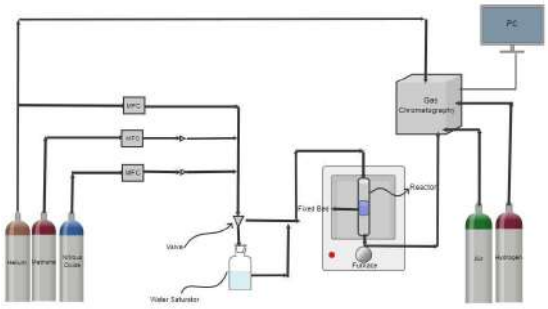
gözeneklerin etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar kapsamında SSZ-39 zeoliti de çerçeve yapısı ve bakır etkisi görmek üzerine çalışılmıştır.

Tablo 1. Literatürde yer alan Cu-Zeolite Örnekleri Sonuçları

Katalizör	Oksidant	Süreç	Reaksiyon Sıcaklığı °C	Ekstraksiyon Solventi	MeOH Üretimi (μmolg-1h-1)	Seçicilik (%)	Ref.
Cu-Na-SSZ-13	O2	Sürekli-Katalitik	260	----	19	27	Narsimhan, K. (2016) *ACS central science*
Cu-ZSM-5	O2	Sürekli-Katalitik	210	----	1.8	71	Narsimhan, K. (2016) *ACS central science*
Cu-SSZ-13	N2O	Sürekli-Katalitik	300	----	55	2.3	İpek, B. (2016) *Chemical Communications*
Fe-FER	N2O	Sürekli-Katalitik	350	----	1003.2	20	Zhao, G. (2019) *The Journal of Physical Chemistry C*
Cu-SSZ-13	H2O	Sürekli-Katalitik	225	----	5.4	n.a.	Koishybay, A. (2020) *Journal of the American Chemical Society*
Cu-MOR	O2	Kademeli	200	Su	118.5 μmolg-1 (≈20 saat)	95	Sushkevich, V. (2018) *Catalysis Science & Technology*
Cu-SSZ-16	O2	Kademeli	200	Su Buharı	39.0 μmolg-1 (≈25 saat)	n.a.	Wulfers, M. (2015) *Chemical Communications*
Cu-SSZ-39	O2	Kademeli	200	Su	36.0 μmolg-1 (≈25 saat)	n.a.	Wulfers, M. (2015) *Chemical Communications*
Cu-Omega	O2	Kademeli	200	Su Buharı	86.1 μmolg-1 (≈18 saat)	n.a.	Park, M. (2017) *ChemCatChem*

Yöntem

Ferrierite Alfa Aesar'dan (Si/Al=10, 45884) elde edilmiştir. Cu (II)-değişimi, sulu ortamda bakır kaynağı olarak bakır (II) asetat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cu(xxx)-Micro-H+-FER'de Cu/Al oranları xxx olarak not edilmiştir. Mezo-gözenekli Buhar-Mezo-H-FER zeoliti prosedür [3] takip edilerek yapılmıştır, ancak verilen prosedür ZSM-5 zeolitinden yola çıkarak FER zeoliti için uyarlanarak tamamlanmıştır. SSZ-39 zeolitinin sentezi de verilen yöntemden [4] yola çıkarak gerçekleştirilmiştir, yalnızca ekstra fazları (ANA) ortadan kaldırmak için hidroklorik asit ile işlem yapılmıştır. Hazırlanan zeolitlerin bakır içeriği, kristal yapısı, kristal morfolojisi ve dokusal özellikleri sırasıyla ICP-OES, XRD, NMR, SEM, TEM ve 77 K'de N_2 adsorpsiyon kullanılarak analiz edilmiştir. Katalitik test, 300 mg katalizör, 100 sccm besleme akışı (%40 CH_4, %15 N_2O ve %3 H_2O, He ile dengelenmiş) kullanılarak 325 °C sıcaklıkta ve atmosferik basınçta dolu yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Gaz akışkanları, FID ve TCD ile donatılmış bir gaz kromatografı (Agilent 7820A) kullanılarak on-line olarak analiz edilmiştir. Reaksiyon ekipmanları Şekil 1'deki gibidir.



Şekil 1. Reaksiyon Düzeneği

Beklenen/Geçici Sonuçlar

En yüksek metanol oluşum aktivitesi, %77 metanol seçiciliği ile 803 µmolg-1h-1 olarak oldukça düşük bakır içeriğine (Cu/Al = 0.024) sahip Cu-Ferrierite üzerinde bulunmuştur. Benzer Si/Al oranıyla yaklaşık 7 kat daha fazla Cu içeriğine (273 µmol Cu/g) sahip olan literatürdeki Ferrierite katalizörü, kademeli yöntemde 15 saatlik bir sürede 95 µmolg-1 üretim sağlamıştır [5]. Ayrıca, buhar işlemiyle mezogözenek eklenmiş Ferrierite, benzer bakır içeriğine sahip Mikro-Ferrierite (Cu/Al=0.048) kıyasla daha yüksek metanol üretim oranı (365'e karşı 326 $\mu molg^{-1}h^{-1}$) ve metanol seçiciliği (%85'e karşı %76) göstermiştir. Mezo gözenekli Ferrierite'de difüzyon yolunun kısalması aşırı oksidasyonu engellemiş olabilir. SSZ-39 (115 kJ/mol) üzerindeki metanol oluşumu aktivasyon enerjisinin Ferrierite (279 kJ/mol) üzerindeki enerjiden çok daha düşük olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjilerindeki farklılıklar, Ferrierite üzerinde daha fazla araştırılması gereken farklı bir aktif bakır türüne işaret etmektedir. Farklı bakır içeriğindeki ve farklı çerçeve yapısındaki benzer koşullardaki aktivite sonuçları Tablo 2'de gösterilmiştir. Tablo 2'de referans olması açısından SSZ-39 zeolitine dair reaksiyona da yer verlmiştir, detaylı reaksiyonların yapılması hedeflenmektedir. Bu çalışmalara ek olarak nano-parçacıklı FER ve SSZ-39 sentezleri, mezo-gözenekli SSZ-39 sentezi için de çalışmalar devam etmektedir. Son olarak farklı bakır aktif türlerini anlamak adına yeni karakterizasyon metotları planlanmaktadır.

Tablo 2. Aktivite Sonuçları 100 sccm gaz akışı ,300 mg Katalizör, %40 CH_4, %15 N_2O, %3 H_2O %42 He 325 ℃, Cu(xxx) Cu/Al oranını göstermektedir

Katalizör Adı	rCH3OH (µmol g-1 h-1)	CH4 Dönüşümü (%)	TOF (h-1)	SCH3OH (%)
Cu (0.024)-Micro-H+-FER	803±1	0.37	19.7	77
Cu (0.048)-Micro-H+-FER	326±1	0.18	4.1	76
Cu (0.089)-Micro-H+-FER	154±0.3	0.07	1.0	72
Cu (0.048)-Meso-H+-FER	365±1	0.18	5.2	85
Cu (0.135)-Micro-H+-SSZ-39	689±2	0.30	0.6	77

Anahtar Kelimeler: Metan, metanol, zeolit, mezo-gözenek, bakır

Kaynakça

[1] Ravi, M., Ranocchiari, M., & van Bokhoven, J. A. (2017). The direct catalytic oxidation of methane to methanol—A critical assessment. Angewandte Chemie International Edition, 56(52), 16464-16483.

[2] Park, M. B., Park, E. D., & Ahn, W. S. (2019). Recent progress in direct conversion of methane to methanol over copper-exchanged zeolites. Frontiers in Chemistry, 7, 51

[3] F. Wang et al., "Shape selectivity conversion of biomass derived glycerol to aromatics over hierarchical HZSM-5 zeolites prepared by successive steaming and alkaline leaching: Impact of acid properties and pore constraint," Fuel, vol. 262, p. 116538, Feb. 2020,

[4] B. Ipek et al., "Formation of [Cu2O2]2+ and [Cu2O]2+ toward C-H Bond Activation in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39," ACS Catal, vol. 7, no. 7, pp. 4291–4303, 2017.

[5] Pappas, D. K., Borfecchia, E., Dyballa, M., Lomachenko, K. A., Martini, A., Berlier, G., ... & Beato, P. (2019). Understanding and Optimizing the Performance of Cu-FER for The Direct CH4 to CH3OH Conversion. ChemCatChem, 11(1), 621-627.

Ni/CMK-3 KATALİZÖRÜ VARLIĞINDA OLEİK ASİDİN PİROLİZİ

Gülce Çakman [1,*], Selim Ceylan [1] & Fatma Suna Balcı [2]

[1] Kimya Mühendisliği Ondokuz Mayıs Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
gulce.cakman@omu.edu.tr

Özet

Atık yağların yenilenebilir yakıtlara dönüştürülmesiyle kirliliğin azaltılması ve kaynakların geri kazanılması için katalitik deoksijenasyon reaksiyonları umut verici bir yöntemdir. Bu çalışmada, Ni/CMK-3 katalizörü emdirme yöntemiyle sentezlenmiş ve oleik asitin (OA) pirolizinde kullanılmıştır. Silika şablon (SBA-15), karbon destek (CMK-3) ve katalizör (Ni/CMK-3) yapıları XRD desenleri, N2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri, Raman spektrumları, SEM/EDS görüntüleri ve ICP-MS analizi kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD sonuçları CMK-3'ün düzgün altıgen yapıya sahip olduğunu ve metal yüklemesinin bu yapıyı bozmadığını göstermiştir. Yüzey alanı değerleri SBA-15 için 778 m2/g; CMK-3 ve Ni/CMK-3 için sırasıyla 1461 ve 1332 m2/g olarak bulunmuştur. CMK-3'e emdirilen nikel miktarı (%20, kütlece) hem ICP-MS (%21,6) hem de SEM/EDS (%17,4) sonuçlarıyla kanıtlanmıştır. Katalitik olmayan ve katalitik (OA:katalizör=1:1, kütlece) piroliz reaksiyonları 350 ^{o}C'de *py*-GC/MS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalitik olmayan reaksiyonda OA dönüşümü oldukça düşük bulunurken, katalitik reaksiyonda dönüşüm artmış ve çeşitli hidrokarbonlar ve asitler (2-propenoik asit, hekzadekanoik asit vb.) en yaygın ürünler olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar TG-FTIR sonuçları ile de doğrulanmıştır. Elde edilen bulgular Ni/CMK-3 katalizörünün OA pirolizi ile biyoyakıt elde edilmesi için uygun olduğunu göstermiştir.

Problem Durumu

Son yıllarda geleneksel fosil yakıtların azalması ve bu yakıtların olumsuz etkileri nedeniyle yenilenebilir enerjiye verilen önem artmaktadır [1]. Biyoyakıtlar, üretim kolaylığı, kullanımlarında daha yüksek güvenlik düzeyine sahip olması ve daha az toksik madde üretmesi gibi birçok avantajı olan yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir [2]. Biyokütleden enerji üretimi, çevresel, ekonomik ve stratejik katkı potansiyeli nedeniyle yenilenebilir enerji araştırmalarının odak noktasıdır [3]. Biyokütle atıklarından biri olan mutfak atıklarının çoğu atık yemeklik yağ (WCO) içermekte ve çevre kirliliğine neden olmaktadır [4]. WCO'ların ana bileşeni olan trigliseridler, diğer biyokütle kaynaklarına kıyasla yüksek enerji içeriği nedeniyle kimyasallara ve biyoyakıtlara dönüştürmek için iyi bir başlangıç hammaddesidir. Trigliseridlerin pirolizi, biyoyakıt kalitesini artırmak için çeşitli katalizör sistemlerinde gerçekleştirilir. WCO'ların piroliz reaksiyonları sırasında birçok farklı reaksiyon aynı anda gerçekleşir ve bu da reaksiyon mekanizmasının incelenmesini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple oleik asit (OA), atık veya taze yağ bileşimlerinde yüksek oranlarda bulunan esansiyel bir yağ asidi için model bileşik olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [5,6]. Bu çalışmanın amacı, model bileşik olan OA'nın piroliz reaksiyonu için Ni/CMK-3 katalizörünün sentezlenerek ürün bileşimi üzerindeki etkilerini incelemektir.

Yöntem

CMK-3 sentezi için şablon olarak kullanılan SBA-15 başka bir çalışma kullanılarak sentezlenmiştir [7]. CMK-3 sentezinde karbon kaynağı olarak furfuril alkol (FA) kullanılmış ve sentez SBA-15:FA=1,0:2,5 kütle oranında yürütülmüştür [8]. SBA-15'e gerekli miktarda FA eklendikten sonra, süspansiyon 35 °C'de 1 saat ve ardından 100 °C'de 1 saat ısıtılmıştır. Elde edilen polimer/silika kompoziti, polimerizasyon işlemi için 350 °C'de 2 saat daha ısıtılmıştır. Oluşan kompozit oda sıcaklığına soğutulmuş, bir kez daha FA eklenmiş ve ardından ilk adımdaki polimerizasyon işlemleri tekrarlanmıştır. Kompozit malzeme, inert gaz akışında 875 °C'de karbonize edilmiş ve yapıdan silika şablon kütlece %5 HF çözeltisi ile uzaklaştırılarak CMK-3 sentezlenmiştir. Ni/CMK-3 katalizörü ise emdirme yöntemiyle elde edilmiştir. Gerekli miktarda nikel tuzu kütlece %20'lik katalizör hazırlamak için etanolde çözülmüş ve bu çözeltiye CMK-3 eklenmiştir. Bu karışım 60 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutulmuştur. Elde edilen karışım, etanolün buharlaşana kadar 80 °C'de manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Son olarak, inert gaz akışında 500 °C'de kalsine edilmiştir. OA pirolizi hem TG-FTIR hem de py-GC/MS kullanılarak yürütülmüştür. TG-FTIR analizlerinde sistem 700 °C'ye kadar ısıtılmış ve açığa çıkan gazlar transfer hattı kullanılarak FTIR cihazına gönderilmiştir. GC/MS analizlerinde ise piroliz ünitesi 350 °C'ye ayarlanmış ve reaksiyon gerçekleştirilmiştir. GC/MS spektrumları, ürünleri tanımlamak için NIST kütüphanesi ile karşılaştırılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

CMK-3 destek yapısı karbon kaynağı olarak FA kullanılarak, sert şablon yöntemiyle sentezlenmiş ve bu destek yapısına nikel aktif bileşeni başarı ile emdirilmiştir. Şablon yapı olan SBA-15'in XRD desenlerinde güçlü ve keskin (100) piki ile zayıf (110) ve (200) piklerinin varlığı sırasıyla 0,95, 1,57 ve 1,78° 2θ değerlerinde görülmüştür. Bu üç karakteristik pik, SBA-15'in düzenli hekzagonal simetrisini tanımlamaktadır. CMK-3 destek yapısında ise 1,02°'de güçlü ve keskin bir (100) yansıma piki görülmüştür. Bu yüksek yoğunluklu pik ve keskinliği, uzun mezogözenekli kanallara sahip oldukça düzenli SBA-15 ve CMK-3 yapılarının başarıyla sentezlendiğini göstermiştir. Bunun yanı sıra desteğe nikel yüklemesi de CMK-3'ün düzenli yapısını bozmamıştır. N_2 sorpsiyon izotermleri tüm yapıların mezogözenekliliğe sahip olmasının yanısıra yapılarda önemli ölçüde mikrogözenekliliğin de olduğunu göstermiştir. BJH yöntemi ile hesaplanan mezogözenek çap değerleri SBA-15 için 7,8 nm, CMK-3 ve Ni/CMK-3 için 3,1 nm olarak bulunmuştur. Mikrogözenek bölgesi için SF yöntemi kullanılarak hesaplanan gözenek çap değerleri ise SBA-15, CMK-3 ve Ni/CMK-3 için sırasıyla 1,1, 0,6 ve 1,1 nm'dir. Çok noktalı BET analiz yöntemi kullanılarak belirlenen yüzey alanları SBA-15 için 778 m2/g iken CMK-3 ve Ni/CMK-3 için sırasıyla 1461 ve 1332 m2/g olarak bulunmuştur. SEM görüntüleri tüm yapıların çubuk benzeri bir yapıya sahip olduklarını doğrulamıştır. ICP-MS, EDS ve TG analiz sonuçları, nikel metalinin CMK-3'e başarılı bir şekilde yüklendiğini desteklemiştir. Sentezlene Ni/CMK-3 katalizörü OA piroliz reaksiyonunda test edilmiştir. Py-GC/MS sonucu katalitik olmayan pirolizde dönüşümün çok düşük olduğunu, katalitik pirolizde ise OA'nın aynı sıcaklıkta daha yüksek dönüşümle daha küçük moleküllere dönüştüğünü göstermiştir. Tüm sonuçlar Ni/CMK-3'ün OA piroliz reaksiyonu ile biyoyakıt benzeri ürün bileşimi için uygun bir katalizör seçimi olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: CMK-3, nikel emdirme, karakterizasyon, piroliz, oleik asit, biyoyakıt

Kaynakça

1. M. Cao, L. Peng, Q. Xie, K. Xing, M. Lu, and J. Ji, Bioresour. Technol. **324**, 124614 (2021).

2. A. Moatamed Sabzevar, M. Ghahramaninezhad, and M. Niknam Shahrak, Fuel **288**, 119586 (2021).

3. D. T. Pedroso, E. B. Machin, G. Cabrera-Barjas, O. Farias, A. P. Loyola, C. P. Quilodrán, A. B. Machín, N. P. Pérez, and J. A. de Carvalho Junior, Bioenergy Res. **15**, 385 (2022).

4. W. T. Tsai, Resources **8**, 38 (2019).

5. B. Yoosuk, P. Sanggam, S. Wiengket, and P. Prasassarakich, Renew. Energy **139**, 1391 (2019).

6. G. J. Gomes, M. B. Costa, P. R. S. Bittencourt, M. F. Zalazar, and P. A. Arroyo, Renew. Energy **178**, 1 (2021).

7. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Science (80). **279**, 548 (1998).

8. H. D. Kim, T. W. Kim, H. J. Park, K. E. Jeong, H. J. Chae, S. Y. Jeong, C. H. Lee, and C. U. Kim, Int. J. Hydrogen Energy **37**, 12187 (2012).

KARBONDİOKSİTİN METANA DÖNÜŞTÜRÜLMESİ İÇİN NİKEL İÇEREN ZSM-5, US-Y VE BETA ZEOLİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Asena Kızıl* & Bahar Ipek Torun

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
akizil@metu.edu.tr

Özet

Doğal gazın ana bileşeni olan metan, önemli bir enerji kaynağı ve kimyasal hammaddedir. Karbondioksit salınımının azaltılmasını sağlayan karbondioksit metanasyonu önemli metan üretim yöntemlerindendir. Karbondioksit metanasyonunda Nikel içeren ekonomik katalizörler kullanılmaktadır ve destek maddesi olarak termal kararlılıkları ve yüksek su tutma/uzaklaştırabilme kapasiteleri sebebiyle zeolitler kullanılmaktadır [1], [2]. Literatürde, Nikel katalizörlerde, Nikel parçacık boyutu ile karbondioksit dönüşümü arasında ters ilişki olduğu gözlemlenmiştir [3]. Zeolitler kullanılarak Nikel parçacıkları, zeolitlerin mikro gözeneklerine veya sentez sonrası yöntemlerle oluşturulan mezo gözeneklere yerleştirilebilirler. Bu sayede zeolit destekler kullanılarak birkaç nanometre boyutunda Nikel içeren katalizörler hazırlanabilir. Literatürde Nikel ile birlikte La_2O_3 ve CeO_2 ilavelerinin Nikel parçacık boyutunu azalttığı görülmüştür [4]. Bu çalışmada, Nikel parçacık boyutunu 10 nm'nin altında tutan mezo gözeneklere sahip zeolit (ZSM-5, Beta, US-Y) destekli, La_2O_3 ve CeO_2 içeren Nikel katalizörleri geliştirmek amaçlanmaktadır. Örneklerin katalitik aktiviteleri 1 atm'de ve 4000 h^{-1} hızda 300, 350, 400 ºC'de incelenmiştir. ZSM-5 zeolitinde dealüminasyon/desilikasyon işlemleri sonrasında 2-4 nm arasında dar gözenek dağılımı elde edilmiştir ve indirgeme sonrası 10 nm altı Ni parçacık boyutu elde edilebilmiştir. 300 ºC'de en yüksek karbondioksit dönüşümü, 8.8 nm Nikel parçacık boyutuna sahip %99 metan seçiciliğiyle Ni-La_2O_3/Na^+-ZSM-5 örneğinde %66 olarak elde edilmiştir. Zeolit iskelet yapılarının etkisini görmek için Beta ve US-Y zeolitleri ile karşılaştırma da sunulacaktır.

Problem Durumu

Sera gazlarının %76'sını oluşturan karbondioksitin salınımı; kömür, doğal gaz ve petrol gibi fosil yakıtların yanmasıyla artarak 2019 yılında 33 gigatona ulaşmıştır [5] ve kızılötesi ışınları tutarak ısıyı hapseden bu gazların atmosferdeki artışı küresel ısınma gibi problemlere yol açmaktadır. Bu nedenle küresel ısınma gibi sorunlarda önemli payı olan karbondioksitin değerli kimyasallara dönüştürülmesi büyük bir öneme sahiptir. Karbondioksitin termal katalizle dönüştürüldüğü kimyasal prosesler arasında karbondioksit metanasyonu, sonucunda elde edilen doğal gazın ana bileşeni olan metanın önemli bir enerji kaynağı ve kimyasal hammadde olması nedeniyle cazip bir prosestir. Ayrıca karbondioksit metanasyonu, atmosferik basınçta ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilen, ekonomik Nikel bazlı katalizörler kullanılarak yüksek karbondioksit dönüşümü ve metan seçiciliği elde edilebilen bir prosestir. Ancak Nikel bazlı katalizörlerin metanasyonda kullanılmasının dezavantajları vardır. Bu katalizörler en iyi aktivitelerini 300 ºC'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında gösterirler ve bu

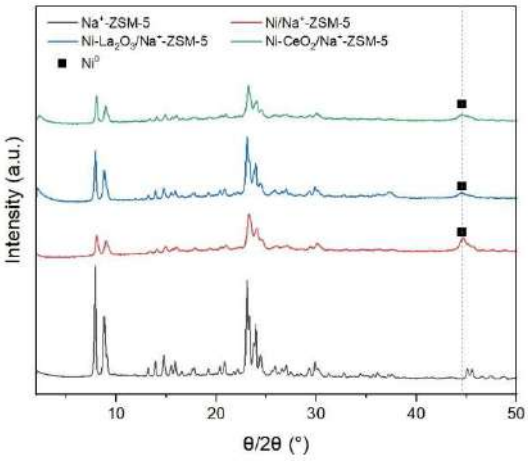
sıcaklıklarda %70'in üzerinde karbondioksit dönüşümleri elde etmek için katalizörlerin birkaç nanometre Nikel parçacık boyutuna sahip olması gerekir [3]. Zeolitler, termal ve hidrotermal kararlılıkları ve yüksek su emme kapasiteleri sebebiyle karbondioksit metanasyonunda kullanılan destek maddeleridir [1], [2]. Bunun yanında, Nikel nanoparçacıkları, zeolitlerin mikro gözeneklerine veya sentez sonrası yöntemlerle (dealüminasyon/desilikasyon) oluşturulan mezo gözeneklere yerleştirilebilirler. Bu sayede Nikel nanoparçacıklarının sinterlenmesini önlenebilir ve zeolit destekler kullanılarak birkaç nanometre boyutunda Nikel içeren katalizörler hazırlanabilir. Bunlara ek olarak, literatürde Nikel ile birlikte La_2O_3 ve CeO_2'in ilave edilmesiyle Nikel dağılımının arttığı ve Nikel parçacık boyutunun azaldığı görülmüştür [4] ve US-Y (kendinden mezo-gözeneklere sahip), ZSM-5 ve Beta zeolitlerinin diğer zeolitlere kıyasla daha iyi karbondioksit dönüşümü gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışmada, Nikel parçacık boyutunu 10 nm'nin altında tutan mezo gözeneklere sahip zeolit (ZSM-5, Beta, US-Y) destekli Nikel katalizörleri geliştirmek amaçlanmaktadır.

Yöntem

ZSM-5 zeolitinde Nikel parçacık boyutunun 10 nm altında sabit kalabildiği zeolit destek malzemelerinin geliştirilmesi için sentez sonrası dealuminasyon/desilikasyon yöntemleri kullanılmıştır. ZSM-5, SiO_2:0.017Al_2O_3:0.25TPAOH:0.05Na_2O:100H_2O, sentezi hidrotermal olarak gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sentez 170 °C'de 1 gün gerçekleşmiş ve sentez sonrası organikler 550 °C'de 12 saat yakılmıştır. Sentez sonrası Na^+ formunda olan zeolitlere 0.2 M NH_4NO_3 kullanılarak 80 °C'de 3 kez NH_4^+ iyon değişimi yapılmıştır. NH_4^+-içeren zeolitlere 450 °C sıcaklıkta 0.6 ml/dk buhar akışı altında dealüminasyon yapılmıştır, sonrasında da 0.2 M NaOH çözeltisi içerisinde 65 °C sıcaklıkta 35 dakika karıştırılarak desilikasyon uygulanmıştır. Bu zeolitlere ağırlıkça %10 Ni, %10 Ni ve %2.5 La_2O_3 ve %10 Ni ve %2.5 CeO_2, nikel nitrat, lantan nitrat ve seryum nitrat tuzları kullanılarak ıslaklık başlangıcı emdirme metodu ile eklenmiştir. Katalitik aktivite testleri öncesinde örnekler 500 °C'de 3 saat 100 sccm %80H_2/He ile indirgenmiştir. 100 mg indirgenmiş katalizör atmosferik basınçta 20 sccm (H_2:CO_2 = 4:1) akış hızı ile 300, 350, 400 ºC sıcaklıklarda test edilmiştir. Hazırlanan zeolitlerde, sentez ve Ni ekleme sonrası kristal yapıları XRD ile incelenmiştir. Örneklerin yüzey ve gözenek özellikleri -196 °C sıcaklıkta N_2 adsorpsiyon/desorpsiyonu ile analiz edilmiştir. Nikel içeriklerinin element analizi için ICP-OES kullanılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

ZSM-5 zeolitinde sentezde ve sonrasındaki sıralı dealüminasyon ve desilikasyon işlemleri sonucunda XRD analizinde ekstra faz tespit edilmemiştir ancak bu işlemler sonrasında kristal boyutlarında azalmaya işaret eden pik yoğunluklarında azalma gözlemlenmiştir. Şekil 1'de örneklerin XRD analiz sonuçları verilmiştir.



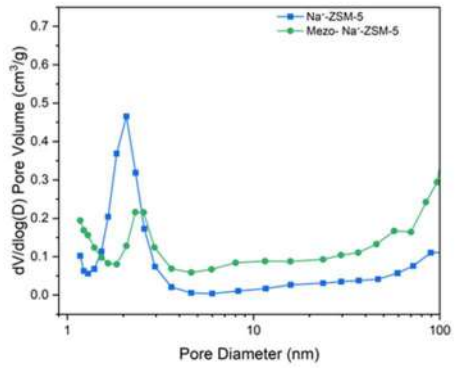
Şekil 1. XRD Sonuçları

Örneklerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyonu analizi sonrası gözenek özellikleri ile ilgili sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyonu analizi sonuçları

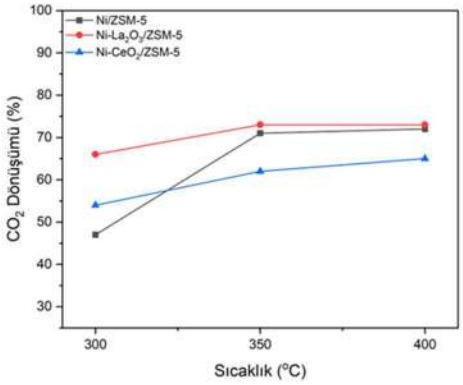
Örnek	**Vtotal (cm^3/g)**	**t-plot Vmicro (cm^3/g)**	**Vmeso (cm^3/g)**
Na^+-ZSM-5	0.247	0.096	0.151
Mezo- Na^+-ZSM-5	0.325	0.093	0.232

Tablo 1'de görüldüğü üzere işlemler sonucu mezo gözenek hacmi 0.151 cm^3/g'dan 0.232 cm^3/g'a çıkmıştır. Şekil 2'de verilen BJH Adsorpsiyon gözenek dağılımı grafiğine göre ise sıralı dealüminasyon ve desilikasyon işlemleri sonrasında ZSM-5 örneğinde 2–4 nm arasında dar mezo gözenek boyutu dağılımı elde edilmiştir. Emdirme yöntemleri ile Ni, Ni-La_2O_3 ve Ni-CeO_2 eklendikten sonra indirgenen örneklerin Nikel parçacık boyutları XRD analizi sonrası Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır. Ni/Na^+-ZSM-5 örneğinin Nikel parçacık boyutu 13.9 nm iken La_2O_3 ilave edilen örnekte (Ni-La_2O_3/Na^+-ZSM-5) Nikel parçacık boyutu 8.8 nm'ye ve CeO_2 ilave edilen örnekte (Ni-CeO_2/Na^+-ZSM-5) Nikel parçacık boyutu 9 nm'ye düşmüştür. La_2O_3 ve CeO_2 ilaveleri beklendiği gibi Nikel parçacık boyutunun küçülmesini sağlamıştır.

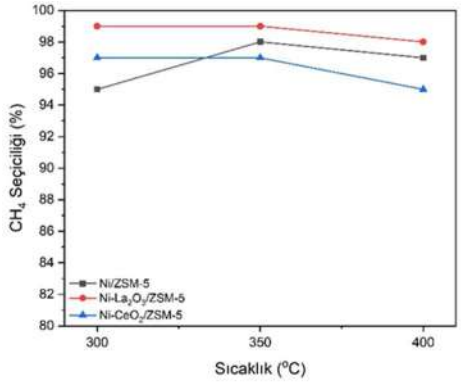


Şekil 2. BJH Adsorpsiyon gözenek dağılımı

Katalitik aktivite testleri sonucunda CO_2 dönüşümleri atmosferik basınçta ve 300 ºC'de sırası ile Ni/ZSM-5, Ni-La_2O_2/ZSM-5, Ni-CeO_2/ZSM-5 örnekleri için %47, %66 ve %54 şeklindeyken CH_4 seçicilikleri ise %95, %99 ve %97 şeklinde olmuştur. 300, 350 ve 400 ºC'deki CO_2 dönüşümleri ve CH_4 seçicilikleri Şekil 3 ve 4'te verilmiştir.



Şekil 3. CO_2 Dönüşümleri



Şekil 4. CH_4 Seçicilikleri

300 ºC'de en iyi katalitik aktivite en düşük Nikel parçacık boyutuna sahip olan Ni-La_2O_2/ZSM-5 örneğinde gözlemlenmiştir. Hazırlanan örneklere ayrıca CO_2-TPD analizi yapılacak ve bu sayede

örneklerin yüzeyindeki bazik özellikleri anlaşılmaya çalışılacaktır. Zeolit iskelet yapılarının etkisini görmek için Beta ve US-Y zeolitleri ile karşılaştırma da sunulacaktır.

Anahtar Kelimeler: Karbondioksit Metanasyonu, Zeolit, Nikel

Kaynakça

[1] Frontera, P.; Macario, A.; Ferraro, M.; Antonucci, P.; Louis, B.; Wang, Q.; Pereira, M. M. Supported Catalysts for CO2 Methanation: A Review. *Catalysts 2017, Vol. 7, Page 59* 2017, *7* (2), 59.

[2] Delmelle, R.; Duarte, R. B.; Franken, T.; Burnat, D.; Holzer, L.; Borgschulte, A.; Heel, A. Development of Improved Nickel Catalysts for Sorption Enhanced CO2 Methanation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016, *41* (44), 20185–20191. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.09.045.

[3] W.L. Vrijburg, J.W.A. Van Helden, A.J.F. Van Hoof, H. Friedrich, E. Groeneveld, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, Tunable colloidal Ni nanoparticles confined and redistributed in mesoporous silica for CO2 methanation. *Catal Sci Technol 9* (2019) 2578–2591.

[4] X. Wang, L. Zhu, Y. Liu, S. Wang. CO2 methanation on the catalyst of Ni/MCM-41 promoted with CeO2. *Science of The Total Environment 625* (2018) 686–695.

[5] Hu, F., Ye, R., Lu, Z. H., Zhang, R., & Feng, G. (2021). Structure–Activity Relationship of Ni-Based Catalysts toward CO2 Methanation: Recent Advances and Future Perspectives. *Energy & Fuels*, *36*(1), 156-169.

SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN TARIMSAL ATIKLARDAN KATALİZÖR SENTEZİ

Petek Beceren* & Mine Özdemir

Kimya Mühendisliği Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
petekbadem@windowslive.com

Özet

Hidrojen; doğal gaz, petrol ve kömür gibi fosil yakıtların hem giderek azalması hem de çevreye vermiş oldukları zararlı emisyon gazları nedeniyle fosil yakıtlara alternatif çevre dostu temiz bir enerji kaynağıdır. Sodyum borhidrür yüksek hidrojen depolama kapasitesi, toksik ve yanıcı olmaması, alkali çözeltide kararlı olması, hidroliz tepkimesinin düşük sıcaklıklarda da gerçekleşebilmesi ve diğer metal hidrürlere göre yan ürünlerin az ve geri dönüştürülebilir olması nedeniyle hidrojen üretiminde tercih edilmektedir. Hidrojen üretiminde sodyum borhidrürün alkali ortamdaki hidroliz reaksiyonunu katalizlemek için gerekli olan katalizörün seçimi ve sentezi önemlidir. Bu çalışmada, emdirme ve arkasından sodyum borhidrür ile indirgeme ile mısır atık destekli CoB katalizörü sentezlendi. Sentezlenen katalizörler çeşitli aletli analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Mısır atık destekli CoB katalizörün aktivitesi kesikli reaktörde test edildi. NaOH derişiminin, katalizör miktarının, NaBH4 derişiminin ve tepkime sıcaklığının hidrojen üretim hızı üzerindeki etkileri incelendi. Ayrıca hidroliz tepkimesinin kinetiği sıfırıncı ve birinci dereceden kinetik için araştırıldı Sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi hesaplandı. Üretilen katalizörün tekrar kullanılabilirliği dört döngü ile araştırıldı.

Problem Durumu

Günümüzde fosil yakıt rezervlerinin azalması ve çevreye zararlı kirletici gazlar yaymaları yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasını zorunlu kılmıştır. Hidrojen temiz enerji taşıyıcısı olarak önem kazanmıştır. $NaBH_4$, $LiBH_4$ gibi kimyasal hidrürler yüksek hidrojen kapasiteleri nedeniyle hidrojen depolama malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Sodyum borhidrür bileşiğinin alkali çözeltisi kararlıdır. Hidroliz tepkimesi düşük sıcaklıklarda da gerçekleşebilir, bir katalizör ile kolayca kontrol edilebilir ve sıvı fazda güvenli çalışma sağlanabilir. Hidroliz tepkimesi sonunda çevreye zararlı olmayan ve ekonomik şekilde geri kazanılabilen sodyum metaborat yan ürünü oluşur. Sodyum borhidrür bu avantajları nedeniyle diğer hidrojen depolama kimyasallarına göre tercih edilmektedir. Sodyum borhidrürden hidrojen üretiminde gerçekleşen hidroliz tepkimesi ekzotermik tepkime olup, içerdiği hidrojen miktarının iki katı kadar hidrojen açığa çıkar. Sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi katalizörsüz yavaştır. Bu nedenle tepkimeyi hızlandıran bir katalizörün kullanılması gereklidir. Rh, Ru, Pd ve Pt gibi soy metaller, hidroliz tepkimesinde yüksek katalitik aktivite gösterirler [1]. Ancak bu metallerin bulunabilirlikleri düşük ve pahalı olmaları sebebi ile Co, Ni, Fe, Cu gibi geçiş metalleri alternatif metalleri oluşturur [2, 3]. Son zamanlarda biyo temelli maddeler ve organik/organik olmayan atıklar, metal yüklemeli veya metal yüklemeden katalizör olarak kullanılmaktadır [4-6]. Bu nedenle bu

çalışmada, sodyum borhidrürün katalitik hidroliz tepkimesi ile hidrojen üretiminde kullanılmak üzere tarımsal mısır atık destekli CoB katalizörü sentezlendi. Bu amaçla ilk öncelikle, mısır atığa emdirme yöntemi ile kobalt metali yüklenip, sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemi kullanılarak mısır atık destekli CoB katalizörü hazırlandı. Sentezlenen katalizör çeşitli aletli analiz yöntemleri ile karakterize edildi. NaOH derişimi, katalizör miktarı, NaBH4 derişimi ve tepkime sıcaklığı gibi farklı parametrelerin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi incelendi.

Yöntem

Bu çalışmada katalizör destek maddesi olarak kullanılan mısır atıkları Eskişehir bölgesinden elde edilerek, açık havada kurutuldu. Daha sonra, mutfak robotu ile öğütülerek boyutu küçültülen mısır atıkları ASTM standartlı 60 mesh elek ile elenerek 0,25 mm altı boyut dağılımında sınıflandırıldı. Mısır atık örnekleri 80 °C sıcaklıkta etüvde 24 saat kurutuldu. Mısır atık destekli Co-B katalizörü emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgenme yöntemleri kullanılarak hazırlandı.

Üretilen katalizörün etkinliğini araştırmak için ceketli ısıtıcılı cam reaktörde sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi gerçekleştirildi. Reaktör sıcaklığının sabit tutulması için sirkülatörlü su banyosu reaktörün ceketine hortumlar ile bağlandı. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra belirli miktarda katalizör reaktöre konuldu. Derişimi belirli sodyum borhidrür ve sodyum hidroksit çözeltilerinden toplam 10 mL reaktöre beslendi ve manyetik karıştırıcı 400 devir/dk karıştırma hızında çalıştırılarak tepkime başlatıldı. Tepkime süresince salınan hidrojen miktarı, hidrojen gazının gaz yıkama şişesindeki suyu iterek su toplama kabında biriken su hacmi ile yer değiştirme prensibi kullanılarak ölçüldü. Süreye karşı su toplama kabında biriken su hacmi, su akışı kesilinceye kadar kaydedildi.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada sodyum borhidrürden katalitik hidroliz tepkimesi ile hidrojen üretiminde kullanmak için ucuz, yüksek aktiviteye sahip katalizör geliştirmek amacı ile mısır atık destekli CoB katalizörü sentezlendi.CoB katalizörü, emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlandı. Katalizörlerin karakterizasyonu ICP-MS, XRD, BET, SEM/EDS, FTIR ve XPS analizleri ile gerçekleştirildi. Sodyum hidroksit derişimi, katalizör miktarı, sodyum borhidrür derişimi ve tepkime sıcaklığının hidrojen üretim hızı üzerine etkisi incelendi. Hidroliz tepkimesinin kinetiği ve katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği araştırıldı.

Sodyum hidroksit derişiminin %2,5'den %10'a artması ile genel olarak hidrojen hacmi hemen hemen sabit kalırken tepkime süresi uzadığından tepkime hızı 1813,46 mL/gkat.dk'dan 1326,14 mL/gkat.dk'ya azaldı. Katalizör miktarının 0,025 g'dan 0,1 g'a artması ile tepkime hızı 1566,29mL/gkat.dk'dan 2718,69 mL/gkat.dk'ya arttı.

NaBH4 derişiminin %1,0'den %7,5'e artmasıyla elde edilmesi gereken teorik hidrojen miktarı da arttığından üretilen hidrojen hacmi 286 mL'den 1869 mL'ye arttı ve tepkime hızı da 1635,83 mL/gkat.dk'dan 2428,47 mL/gkat.dk'ya yükseldi. Tepkime sıcaklığının 20 ºC'den 60ºC'e artması ile

tepkime süresinin %88 oranında kısalması ile tepkime hızı 297,94 mL/gkat.dk'dan 3892,28 mL/gkat.dk'ya arttı.

Farklı sıcaklıklarda yapılan hidroliz tepkimesinin sıfırıncı dereceden ve birinci dereceden tepkimeye uyup uymadığı incelendi. Mısır atık destekli CoB katalizörünün sıfırıncı dereceden çok birinci dereceden tepkimeye uygun olduğu belirlendi. Arrhenius denkleminden hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi 31,75 kJ/mol olarak hesaplandı.

Hazırlanan katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği dört döngü ile çalışıldı. Mısır destekli CoB katalizörünün birinci kullanım sayısında elde edilen aktivitenin ikincide %91'ini, üçüncüde %89'unu ve dördüncüde %83'ünü koruduğu belirlendi.

Bu çalışmada mısır atığı kullanılarak emdirme ve sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemi ile hazırlanan mısır atık destekli CoB katalizörü, hidrojen üretimi ve uygulamalarında uygun maliyetli ve sürdürülebilir bir katalizör olarak kullanılma potansiyeli oluşturabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Sodyum borhidrür, hidrojen, kobalt borür, kobalt oksit, mısır atık

Kaynakça

[1] Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., 2000, A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, International Journal of Hydrogen Energy, 25, 969-975.

[2] Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J., R., Hoekstra, H. R., and Hyde, E. K., 1953, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, American Chemical Society Journal, 75, 215-219.

[3] Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B., Zhang, H., 2005, Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH4 solution, Materials Letters, 59, 1748-1751.

[4] Abu-Zied, B.M, Alamry, K.A, 2019, Green synthesis of 3D hierarchical nanostructured Co3O4/carbon catalysts for the application in sodium borohydride hydrolysis, Journal of Alloys and Compounds, 798, 820-831.

[5] Fangaj, E., Ceyhan, A.A, 2020, Apricot Kernel shell waste treated with phosphoric acid used as a green, metal-free catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride, International Journal of Hydrogen Energy, 45, 17104-17117.

[6] Özarslan, S., Atelge, M.R., Kaya, M., Ünalan, S., 2021, A Novel Tea factory waste metal-free catalyst as promising supercapacitor electrode for hydrogen production and energy storage: A dual functional material, Fuel, 305, 121578.

MEZOGÖZENEKLİ DESTEK MALZEMELERİNİN HİDROJEN VERİMİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ VE SÜREÇ YOĞUNLAŞTIRMA ÇALIŞMALARI

Merve Sarıyer*, Naime Aslı Sezgi & Timur Doğu

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
msariyer@metu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, elektrik ve mikrodalga ısıtmalı reaktör sistemlerinde nikel emdirilmiş SBA-15 (Ni-SBA-15), silika aerojel (Ni-SA) ve ticari mezogözenekli karbon (Ni-MC) katalizörleri ile etanolün buharlı reformlanması reaksiyonu ile hidrojen üretimi araştırılmıştır. Ni-SBA-15 katalizörünün karakterizasyon sonuçları katalizörün 493 m2/g yüzey alanına sahip olduğunu ve H1 histeresis döngüsü ile tip IV izotermi gösterirken, Ni-MC katalizörünün karakterizasyon sonuçları katalizörün 241 m2/g yüzey alanına sahip olduğunu ve H2 histeresis döngüsü ile tip IV izotermi sergilediğini göstermiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki artış ile, her iki reaktör sisteminde hidrojen verimi ve hidrojen mol yüzdesi artmıştır. Tüm katalizörler ile mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde, elektrik ısıtmalı reaktör sistemine kıyasla daha yüksek hidrojen verimi ve daha yüksek hidrojen mol yüzdesi gözlemlenmiştir. Tüm deneylerde tama yakın dönüşüm elde edilmiştir. Tüm katalizörler hidrojen verimi ve hidrojen mol yüzdesi açısından değerlendirildiğinde, Ni-SA> Ni-MC> Ni-SBA-15 şeklinde sıralanmaktadır. Mikrodalga sistemindeki reaktör yatağını ısıtmak için kullanılan güç miktarları karşılaştırıldığında, Ni-MC katalizörü ile harcanan güç miktarı, Ni-SBA-15 katalizöründeki harcanan güce göre 8 kat azalmıştır.

Problem Durumu

Sürdürülebilir, temiz ve çevre için daha az kirletici ve yenilebilir enerji kaynaklarına veya taşıyıcılarına duyulan ihtiyaca yönelik çalışmalar son zamanlarda dikkat çekmektedir. Hidrojen, yüksek enerji içeriğine sahip, toksik olmayan, temiz ve yenilenebilir bir enerji taşıyıcısı olarak ön plana çıkmaktadır (Gunduz vd., 2012). Mısır koçanı ve şeker pancarı gibi atıkların fermentasyonundan üretilebilen etanol, buharlı reformlanma reaksiyonu ile hidrojenin yerinde üretimi için umut verici fosil olmayan kaynaklardan biridir. Etanolün buharlı reformlanmasıyla elde edilen yüksek saflıkta hidrojen, yakıt pilleri için geleceği umut vaad eden bir enerji taşıyıcısıdır. Mikrodalga reaktör ile yapılan son araştırmalar, geleneksel olarak ısıtılan bir reaktörden daha kararlı ürün dağılımının elde edildiğini, reaksiyon hızını arttırdığını, daha yüksek ürün veriminin ve tepken dönüşümünün elde edildiğini ve daha düşük kok oluşumu meydana geldiğini göstermektedir (Sarıyer vd., 2019, Domínguez vd., 2007, Durka vd., 2009, Durka vd., 2011, Guler vd., 2017, Gündüz vd., 2015). Bu çalışmada amaç hem mikrodalga hem de elektrik ısıtmalı reaktörlerde buharlı etanol reformlanma reaksiyonu, nikel emdirilmiş farklı mezogözenekli destek malzemeli katalizörler ile yakıt pili uygulamalarında ve motorlu taşıtlarda kullanılabilecek olan yüksek verimde hidrojen gazı üretmektir.

Yöntem

Ticari mezogözenekli karbon, silika aerojel ve SBA-15 destek malzemelerine %10 metal yüklemesi emdirme yöntemiyle yapılmıştır. Nikelin ıslak emdirilme yöntemiyle katalizörlere yüklenmesi literatürde en iyi bilinen ve başarı ile kullanılmış bir uygulamadır (Sarıyer vd., 2019). Etanolün buharlı reformlanması deneyleri farklı sıcaklıklarda elektrik ısıtmalı ve mikrodalga ısıtmalı sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Bu iki sistem etanol su karışımını (0,9 ml/h) reaktöre göndermek için şırınga pompasından, bu karışımı gaz fazına dönüştürmek için buharlaştırıcıdan, sürekli akışlı quartz reaktörden, reaksiyona girmeyen etanol su karışımını diğer ürünlerden ayırmak için yoğuşturucudan ve reaktör çıkışında oluşan gaz ürünlerin sürekli analizini yapmak için GC'den oluşmaktadır. Buharlaştırılan etanol ve su karışımı molce H_2O/C_2H_5OH:3,2/1 olacak şekilde taşıyıcı gaz olan argon ile reaktöre yerleştirilmiş 0,15 g toz katalizörden geçirilmektedir. Mikrodalga reaktör deneyleri, SAIREM firması tarafından sağlanan, maksimum çalışma gücü 2 KW ve frekansı 2.45 GHz olan mikrodalga ısıtmalı bir sistem ile gerçekleştirilir. Mikrodalga sistemi, jeneratör, magnetron ve aplikatör olmak üzere üç ana parçadan oluşur. Deneyler, 400 ile 650°C sıcaklık aralığında farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Nikel yüklü SBA-15 katalizörünün (Ni-SBA-15) karakterizasyon sonuçları katalizörün 493 m2/g yüzey alanına sahip olduğunu ve H1 histeresis döngüsü ile tip IV izotermi sergilediğini göstermiştir. Nikel yüklü mezogözenekli karbon katalizörünün (Ni-MC) karakterizasyon sonuçları katalizörün 241 m2/g yüzey alanına sahip olduğunu ve H2 histeresis döngüsü ile tip IV izotermi sergilediğini göstermiştir. Diğer bir yandan, nikel yüklü silika aerojel katalizörünün (Ni-SA) karakterizasyon sonuçları katalizörün 613 m2/g yüzey alanına sahip olduğunu ve H1 histerisiz döngüsü ile tip IV izotermi sergilediğini göstermiştir. Bu da tüm katalizörlerin mezogözenekli malzeme olduğunu kanıtlamaktadır. Sentezlenen Ni-MC, Ni-SBA-15 ve Ni-SA katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerine göre, 44°, 52° ve 76° 2θ açılarındaki pikler metalik nikel oluşumuna aittir. X-ışını kırınım deseninde NiO'e ait herhangi bir pike rastlanmamaktadır, bu da katalizördeki bütün NiO'lerin metalik nikele indirgendiğini göstermektedir. Etanol buharlı reformlanması reaksiyonu sonucunda oluşan ürün, metan, karbonmonoksit ve karbondioksit içeren hidrojence zengin bir gaz karışımıdır. Bu ürünlerin varlığı, su gazı reaksiyonu, etanolün parçalanması reaksiyonu ve katalizörde oluşabilecek koktan kaynaklı boudouard reaksiyonunun varlığını kanıtlamaktadır. 600˚C'de gerçekleştirilen aktivite sonuçları, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde, bütün katalizörlerde tama yakın etanol dönüşümü ve Ni-SBA-15 katalizöründe hidrojen verimi %75, Ni-MC katalizöründe hidrojen verimi %87 ve Ni-SA katalizöründe ise hidrojen verimi %88 olarak gözlenmiştir. Ayrıca, 600˚C'de gerçekleştirilen aktivite sonuçları, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde Ni-SBA-15 katalizörü hidrojen mol yüzdesinin %69 olduğunu, Ni-MC katalizörü ile hidrojen mol yüzdesinin %70 olduğunu ve Ni-SA katalizörü ile hidrojen mol yüzdesinin %72,6 olduğunu göstermiştir. Mikrodalga ısıtmalı sistemde Ni-SBA-15 içeren katalizör yatağını 600°C'ye ısıtmak için gereken güç 80 W iken, Ni-MC katalizörü içeren reaktör yatağını ısıtmak için gereken güç 10 W olmuştur. Buda, mezogözenekli karbon ile enerji verimliliği sağlandığını kanıtlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen, Mikrodalga ısıtma, Etanolün buharlı reformlanması, Mezogözenekli, karbon, Silika aerojel, SBA-15

Kaynakça

Domínguez, A. et al. "Microwave-Assisted Catalytic Decomposition of Methane over Activated Carbon for CO2-Free Hydrogen Production." International Journal of Hydrogen Energy, 32(18), 4792–4799, 2007.

Durka, T., Gerven T. V., and Stankiewicz A., "Microwaves in Heterogeneous Gas-Phase Catalysis: Experimental and Numerical Approaches." Chemical Engineering and Technology, 32(9), 1301–1312, 2009.

Durka, T., Stefanidis, G.D., Gerven T.V., Stankiewicz A.I., "Microwave-Activated Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production." International Journal of Hydrogen Energy, 36(20), 12843–12852, 2011.

Guler, M., Dogu T., and Varisli D., "Hydrogen Production over Molybdenum Loaded Mesoporous Carbon Catalysts in Microwave Heated Reactor System." Applied Catalysis B: Environmental, 219, 173–182, 2017.

Gunduz, S., and Dogu. T., "Sorption-Enhanced Reforming of Ethanol over Ni- and Co-Incorporated MCM-41 Type Catalysts." Industrial and Engineering Chemistry Research, 51, 8796–8805, 2012.

Gündüz, S., and Dogu T., "Hydrogen by Steam Reforming of Ethanol over Co-Mg Incorporated Novel Mesoporous Alumina Catalysts in Tubular and Microwave Reactors." Applied Catalysis B: Environmental, 168–169, 497–508, 2015.

Sarıyer, M., Bozdağ A. A., Sezgi N.A, Doğu T., Chemical Engineering Journal, 2018, 377, 120138.

AMONYAK ÜRETİMİ PROSES İYİLEŞTİRMESİ: AZOT ÜRETİMİ İÇİN GÜNEŞ ENERJİSİ ENTEGRELİ KİMYASAL DÖNGÜ HAVA AYRIMI

Yaşar Görkem Bak* & Deniz Üner

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
gorkem.bak@metu.edu.tr

Özet

Kimyasal döngü hava ayrımı (CLAS) prosesine uygunluklarını test etmek amacıyla çeşitli metal oksitler ile termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Mn_2O_3 tersinir etkileşim, düşük çalışma sıcaklığı ve reaksiyon entalpisi sebebiyle proseste kullanılmak üzere en uygun oksijen taşıyıcı olarak öne çıkmaktadır. Termal gravimetrik analiz (TGA) deneyleri ile oksijen mobilitesinin sebep olduğu ağırlık değişimleri izlenmiş ve çeşitli gazların geçişi altında sistemin çalışma sıcaklığına dair incelemeler yapılmıştır. Manganez oksitleri arasındaki geçiş döngüsel sıcaklık profilinde uygulanan TGA yöntemi ile kanıtlanmış, en az beş döngüye kadar tersinir etkileşim görülmüştür. Çalışma sıcaklığı hava atmosferi altında 750-900 ℃ olarak tespit edilmiştir. Alınan sonuçlar malzemenin hava atmosferi altındaki sıcaklık – faz ilişkisini öngören termodinamik hesaplamalar ile uyumlu çıkmaktadır. Malzemenin deneylere başlanmadan önceki kristal yapısının tespiti için XRD, deney sonrası yapıda oluşan morfolojik değişimler ve kimyasal yapıdaki değişimleri izlemek için sırasıyla SEM ve EDX teknikleri kullanılmıştır. İndirgeme aşamasında giriş gaz akımının su buharı olmasına karar verilmiştir. Su buharının indirgeme performansını test etmek için yapılan TGA deneylerinde 800-870 ℃ arasında indirgenme profili elde edilmiştir. Yükseltgenme aşamasında ise hava geçişi altında reaksiyon hızının en yükseğe ulaştığı sıcaklıklar 800-850℃ arasında görülmüştür. Elde edilen çalışma sıcaklıkları incelendiğinde sabit sıcaklıkta çalışan, yalnızca giriş akımındaki gaz koşulunun değiştirilmesi ile malzemeyi redoks döngüsünde çalıştırabilecek bir sistem mümkün görünmektedir.

Problem Durumu

Azot elementinin biyolojik canlılara dağıtımı yüz yılı aşkın süredir amonyak molekülü üzerinden gerçekleşmektedir. NH_3, dünyada ikinci en yüksek üretim miktarına sahip olan kimyasaldır ve amonyak fabrikaları dünya enerji tüketiminin yaklaşık olarak %2' sine karşılık gelmektedir. Yerel olarak dağıtılmış amonyak üretim tesisleri, yenilenebilir enerji ile uyumlu hale getirilmeleri daha elverişli olması sebebiyle konvansiyonel üretimdeki yüksek enerji tüketiminin önüne geçmek için öne çıkan alternatif çözümlerden birisi. Fakat karmaşık ve verimsiz yapıdaki günümüz amonyak üretim tesisleri, düşük miktarda üretim gerçekleştirecek ufak bir tesiste uyumluluk sorunu meydana getirmektedir. Kimyasal Döngü Hava Ayrımı (CLAS), kriyojenik hava ayırma ünitelerine kıyasla büyük oranda daha ılımlı koşullarda çalışabilmesi sebebiyle üretim hattına azot beslemesi için faydalı bir üretim yöntemi olabilecek niteliktedir. CLAS prosesi metal oksitlerin yapısındaki oksijen mobilitesinden faydalanarak çalışmaktadır. Günümüze kadar denenmiş olan geçiş metallerinin oksitleri arasında CuO,

Mn_2O_3, ve Co_3O_4 uygun olarak öne çıkmıştır. Oksijen taşıyıcılarının hava atmosferi altında indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarında faz geçişlerindeki yapıları CuO-Cu2O, Mn_2O_3-Mn_3O_4, ve Co_3O_4-CoO şeklindedir. İndirgenme ve yükseltgenme geçiş sıcaklıkları sırasıyla bakır oksit grubu için 1050 ve 900°C, mangan oksit grubu için 900 ve 750°C, kobalt oksit grubu için ise 890 ve 800°C'dir. Oksitlenmenin hava atmosferi altında gerçekleşmesi ve havada bulunan oksijeni malzemenin üzerine sabitlemesi ile çıkış akımındaki azotta yüksek saflık elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda giriş akımındaki havanın akış hızının regüle edilerek tasarımın optimize edilmesi gerekmektedir. İndirgenme aşamasında ise sıcaklığın yükseltilerek malzeme yapısından salınan oksijenin taşıyıcı gaz akışı ile reaktör ortamından süpürülmesi gerekmektedir. Bu aşamada oksijen gazının da saf elde edilebilmesi çalışma kapsamında amaçlanmaktadır ve bu hedefe uygun bir taşıyıcı gaz seçimi yapılması gerekmektedir. İndirgenme reaksiyonu sırasında reaktöre su buharı besleyerek ortamdaki oksijen uzaklaştırılacaktır ve çıkış akımında elde edilen oksijen-su buharı karışımı yoğunlaştırıcı ünitesinde saflaştırılacaktır. Su buharının kullanımı indirgenme aşamasında reaktörden oksijen gazının süpürülmesi ve elde edilen ürünün saflaştırılması aşamalarında uygun maliyetli bir çözüm sağlayacak ve prosesin uygulanabilirliğini artıracaktır.

Yöntem

Oksijen taşıyıcılarının performanslarını test etmek için Termogravimetrik Analiz (Shimadzu DTG – 60H), X Işını Kristalografisi (Phillips PW 1729), Taramalı Elektron Mikroskobu (TESCAN VEGA 3) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (TESCAN VEGA 3) teknikleri kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz deneylerinde Mn2O3 malzemesinin hava atmosferi altında yükseltgenme ve indirgenme davranışı incelenmiştir. Metal oksitlerin oksijen ile tersinir etkileşimlerinin değerlendirilmesi için çevrimsel profilde TGA deneyleri kurgulanmıştır. Ek olarak, TGA sonuçları, her bir metal oksit için redoks reaksiyonları arasındaki çalışma sıcaklığı aralığını da belirtmektedir. Su buharı akışı altında indirgenme profillerinin incelenmesi için nemlendirilmiş azot gazı atmosferinde TGA deneyleri gerçekleştirilmiştir. Suyun kısmi basıncındaki değişimin indirgenme üzerindeki etkisini gözlemlemek için azot gazı farklı sıcaklıklarda bulunan yıkama şişesindeki su kütlelerinden geçirilerek analiz haznesine beslenmiştir. Kapalı sistemde spinel kobalt (Co3O4) kullanılarak yapılan bir termal dekompozisyon -indirgenme- deneyinde malzeme paslanmaz çelik reaktöre (SS316) doldurulmuştur ve basınç ölçer aracılığı ile oksijen çıkışı gözlenecek deney kurgulanmıştır. Deney sonunda oluşan malzeme, reaktörün iç duvarları ve dolguyu sıkıştırmak için kullanılan paslanmak çelik yünü SEM ile analiz edilmiştir. Görüntülenen yüzeyde bulunan atomların analizi için EDX tekniği kullanılmıştır. Deneyler öncesinde malzemede bulunan ve sonrasında oluşan kristal yapının tespit edilmesi ve incelenmesi için XRD ile analiz yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan çalışmalarda Mn_2O_3 malzemesinin uygun çalışma sıcaklığı ve tersinir etkileşim bakımından olumlu sonuçlar verdiği anlaşılmıştır. Hava atmosferi altında yükseltgenme ve indirgenme döngüsünde çalışma sıcaklığı 750 – 900 °C olarak belirlenmiştir. Oksitlenmenin hava atmosferi altında maksimum hıza ulaştığı sıcaklıklar 800 – 850 °C arasında tespit edilmiştir. İndirgenme ise azot veya su buharı gibi

reaksiyon koşullarında inert kalabilen gaz atmosferi altında 800 °C'de başlamaktadır. TGA deneylerinde indirgenme reaksiyonu sırasında azotun nemlendirilmesinde kullanılan suyun sıcaklığına bağlı olarak indirgenmenin başladığı sıcaklıkta kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Su buharı ve azotun reaksiyon atmosferinde metal oksitin indirgenmesine yönelik benzer etkiyi yarattığı tespit edilmiştir. Oksijenin reaksiyon ortamından su buharı – azot karışımı yardımıyla uzaklaştırılması ile indirgenme aşamasında malzemenin faz dengesi değişiminin daha düşük sıcaklıklara kaydırılması başarılmıştır. Analizlerde ortaya çıkan sıcaklıklar incelendiğinde hava ayrımı için Mn2O3 – Mn3O4 faz dönüşümü kullanılarak izotermal bir proses mümkün görünmektedir. Spinel kobalt kullanılarak yapılan kapalı sistemde termal dekompozisyon deneyi sırasında basınç ölçer ile gaz çıkışı gözlenememiştir. Malzeme, reaktör yüzeyi ve çelik yününe yapılan analizler sonucunda yapının büyük oranda Co_3O_4'ten CoO'e geçişi doğrulanmıştır. Ek olarak, reaktör iç yüzeyinde ve çelik yününde yüksek oranda oksitlenme tespit edilmiştir. Paslanmaz çelik 600 °C üzerinde oksitlenmeye elverişlidir ve 800 °C üzerinde yüksek oranda morfolojik değişime uğramaya elverişli hale gelmektedir, deney sırasında 1100 °C sıcaklığa ulaşılmıştır. Yapılan termodinamik denge hesaplamalarında manganez oksitleri arasında yapılacak bir redoks döngüsünün elverişli olduğu görülmüştür. Sistem tasarımı sürecinde malzemenin Mn_2O_3 – Mn_3O_4 fazları arasında sıcaklık değişimi ile tetiklenerek yapıdaki oksijen hareketliliğinin yönlendirilebildiği gözlenmiştir. Fakat, indirgenme ve yükseltgenme çevrimleri arasında sıcaklığı değiştirme yoluyla kontrol sağlamak yerine sabit bir sıcaklıkta giriş akımındaki gaz durumunu değiştirerek kontrol sağlamak sistem tasarımını iki döngü arasındaki sıcaklık farkından kaynaklanan ve görece yavaş gerçekleşen ısı transferinin negatif etkilerinden kurtaracaktır. Bu doğrultuda, 800 – 850 °C arasında sabit bir sıcaklıkta sistem işletilecek ve redoks döngüsü sırasında malzemenin halen oksijen alabildiği durumda reaktöre hava gönderilecek, malzemenin oksijene doyduğu durumda ise su buharı gönderilerek reaktör hacmindeki oksijenin uzaklaştırılması işlemleri gerçekleştirilecektir. Bahsedilen üretim metodu kullanılarak endüstriyel üretim miktarlarına ulaşılması ve sistemin ekonomik açıdan uygulanabilir hale getirilmesi amaçlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Amonyak, Azot, Yenilenebilir Enerji, Kimyasal Döngü Hava Ayrımı

Kaynakça

Ammonia: zero-carbon fertiliser, fuel and energy store. **2020**. Royal Society

B. Moghtaderi, "Application of chemical looping concept for air separation at high temperatures," Energy Fuels, **2010**, 24, 190–198

W. Wang et. al., "O2 release of Mn-based oxygen carrier for chemical looping air separation (CLAS): An insight into kinetic studies," *Aerosol Air Qual Res*, **2016**, 16, 453–463

T. Mattisson et. al., "Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2009**, 3(1), 11–19

B. Moghtaderi et. al., "Selection of Suitable Oxygen Carriers for Chemical Looping Air Separation: A Thermodynamic Approach," Energy Fuels **2012**, 26, 4, 2038–2045

E.R. Stobbe et. al., "The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides", Catalysis Today **1999**, 47 161-167

O. Ostrovski & G. Zhang, "Reduction and carburization of metal oxides by methane-containing gas," American Institute of Chemical Engineers, **2006**, 52(1) 300-310

E. Saputra et. al., "Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions," Applied Catalysis B: Environmental, **2013,** 142-143, 729-735

GÖZENEKLİ MALZEME KARAKTERİZASYONU İÇİN ALTERNATİF BİR YÖNTEM OLARAK NMR SPEKTROSKOPİSİ: ÇELTİK KABUĞU KÜLÜ YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Oğuzhan Coşğun* & Deniz Üner

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
cosgun.oguzhan@metu.edu.tr

Özet

NMR sönümleme ile yüzey tanımlama yöntemi, yüzeyin su ile etkileşmesini sağladıktan sonra, ^1H sinyaline yol açan, farklı ortamlardaki T_1 ve T_2 sönümleme zamanı ölçümlerinde elde edilen verilerin ters Laplace dönüşümü ile elde edilen sönümleme zamanı dağılımlarının yorumlanması ile gerçekleşir. Bu şekilde 77K sıcaklıkta gerçekleştirilmek zorunda olan azot adsorplanması ile BET yüzey alanı ölçümü yönteminin düşük sıcaklıklarda esnekliklerini kaybeden yapılarda oluşan ölçüm hatalarını aşabildiği literatürde gösterilmiştir. Tarımsal üretim anlamında göz ardı edilemeyecek yer kaplayan pirinç üretimi sırasında yan ürün olarak açığa çıkan çeltik kabuğu külü sürdürülebilir bir dünya ve atık azaltma politikaları kapsamında sanayide çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, çeltik kabuğu külü gözenek yapısı karakterizasyonunda alternatif bir yöntem olarak NMR spektroskopisinin kullanımı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar geleneksel karakterizasyon yöntemleri olan termogravimetrik analiz, BET yöntemi ile yüzey alanı analizi ve taramalı elektron mikroskopisi yöntemlerinin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Çeltik kabuğu külünde karbon ve SiO_2 temelli iki farklı kimyasal ortamın eş zamanlı bulunması ve bu yapılardaki gözeneklerin ve gözenek boyutu dağılımlarının farklı olmaları örneği NMR sönümleme yöntemi için gerçekçi kılmaktadır. Bu yöntem kullanılarak, farklı morfolojilerin varlığı, su miktarı, suya eklenen pH değiştirici bileşenlerin etkisi gibi parametreler etrafında incelenmiştir. Deneyler sonucunda üç farklı ortamın olduğu belirlenmiştir. Bu ortamların göreli oranlarının belirlenmesi deneyleri devam etmektedir.

Problem Durumu

Dünya bazında yılda 500 milyon tonun üzerindeki bir kapasite ile gerçekleşen pirinç üretimi sırasında ortaya çıkan, yüksek silika oranına ve bol gözenekli bir yapıya sahip olan çeltik kabuğu külü değerlendirilmediği takdirde göz ardı edilemeyecek bir tarımsal atığa yol açacaktır (1).

Gözenekli malzemeler, kimyasal süreç endüstrilerinde katalizör, katalizör desteği, adsorplayıcı malzeme, absorplayıcı malzeme gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Kullanım alanlarının gerektirdiği hassas özellikleri için malzemelerin gözenek karakteristiklerinin gerekli hassaslıkta yapılması önem taşır. Gözenek yapısı karakterizasyonu doğru yapılmış malzemeler sürecin doğru tasarımına ve uygulamanın etkili ve verimli bir şekilde gerçekleşmesini sağlar.

Gözenek yapısı ve yüzey alanı analizi için en yaygın kullanılan yöntem Brauner - Emmet - Teller (BET) tarafından teorisi ortaya konulmuş olan 77 K sıcaklıkta gerçekleştirilen azot adsorplanması yöntemidir (2). BET yönteminin en önemli darboğazı, azot adsorplanmasının, azotun atmosfer basıncındaki kaynama noktasında gerçekleştirilmesinin gerektirdiği düşük sıcaklıklar nedeni ile esnek gözenek yapılarının tam ve doğru incelenmesini zorlaştırmasıdır.

Yakın geçmişte, özellikle yüksek yüzey alanlı malzemelerin morfoloji ve yüzey karakterizasyonunun Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi yöntemleri kullanılarak yapılabildiği ortaya konulmuştur (3-5). NMR sönümleme olayı olarak adlandırılan bu yöntemde NMR sinyali güçlü bir çekirdek içeren adsorplanmış bir molekülün NMR sinyali ve bu sinyalin NMR enine (transverse) çekirdek sinyalinin vuru sonrası elde edilen zaman bölgesi sinyalindeki tınının sönümleme hızı bilgisinden yola çıkılarak, yapı içerisinde bulunan farklı bölgelerin yapıları ve bu bölgelerin göreli ve mutlak oranları belirlenebilmektedir.

Yöntem

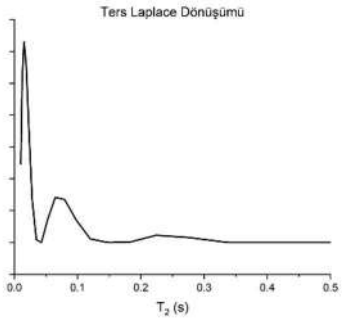
Bu çalışma, SİLO Gıda Pirinç Sanayi tarafından üretilen çeltik kabuğu külünün farklı yöntemler kullanılarak karakterizasyonunun yapılmasını, yüzey alanı analizinde ise NMR sönümleme olayı yönteminin uygunluğunun sorgulanması amacı ile gerçekleştirilmiştir. Çeltik kabuğu külü karakterizasyonu için, Micromeritics Tristar II 3020 model analizör ile BET yüzey alanı analizi, Shimadzu DTG – 60H model termogravimetrik analizör ile termal stabilite ve yapıdaki karbon miktarı analizi ve son olarak TESCAN – VEGA 3 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile morfoloji analizi yapılmıştır. NMR relaksometre deneyleri Magritek Spinsolve 43 masaüstü bir spektrometre ve MestReNova yazılımları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NMR sönümleme zamanı ölçümleri sırasında T_2 sönümleme zamanı için kazanım süresi 0.4 saniye ve tekrarlama süresi 10 saniye, ve CPMG yankı süresi 5 ms olarak belirlenmiştir. Toplam tarama sayısı her deneyde 4 tarama olacak şekilde ayarlanmıştır. Son yankı süreleri 200 ms – 5 s arasında değişmekte olup, adım sayıları son yankı sürelerine göre ayarlanmıştır. Ölçümler için çeltik kabuğu külü üzerine 1.50 ml miktarında su damlatılmış ve sönümleme zamanları gözlemlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda, termogravimetrik analiz sayesinde çeltik kabuğu külünün yapısında %12 karbon ve %88 silika bulunduğu anlaşılmıştır. BET yüzey alanı analizi sonucunda malzemenin spesifik yüzey alanının gram başına 57 m^2 olduğu, toplam gözenek hacminin ise gram başına 0.04 cm^3 olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri, malzemenin taneciklerinin genel olarak birbirine benzer ve içi boş bir silindir yapısında olduğunu ve taneciklerin değişen boyutlardaki gözeneklere sahip olduğunu göstermiştir. T_2 sönümleme zamanı için yapılan ölçümlerin geçici sonuçlarına göre, kuru haldeki çeltik kabuğu külünden belirlenebilir bir sinyal alınamamıştır. Malzeme üzerine 1.50 ml su damlatılarak ölçümler 200 ms – 500 ms – 1 s – 5 s olarak belirlenmiş son yankı sürelerinde, sırasıyla 5 – 50 – 20 – 50 adım sayısı ile gerçekleştirilmiştir. Tüm bu deneylerde elde edilen spektrumlar altında kalan alanlar integral ile alan hesabı yöntemi ile hesaplanmış olup, hesaplanan alan, spektrumun denk geldiği yankı süresine karşı çizdirilmiştir. Elde edilen grafikler ardından birleştirilmiş olup, 200 ms ve

5 s arasında değişen yankı süreleri ve ilgili spektrumların altında kalan alan ile tek bir grafik oluşturulmuştur. Elde edilen bu grafik üzerine ters Laplace dönüşümü uygulanmıştır. Ters Laplace dönüşümü sonrası elde edilen grafik Şekil 1'de görülebilir. Bu grafikten, farklı sönümleme zamanlarında denk gelen toplamda üç farklı grup olduğu açıkça görülmektedir. En düşük sönümleme zamanında elde edilen dağılımın parçacık içi gözeneklerde bulunan sudan kaynaklandığı, biraz daha yüksek sönümleme zamanlarında elde edilen dağılımın ise parçacıklar arası boşluklarda yer alan su nedeni ile olduğu litaratürdeki benzer çalışmalarla yapılan karşılaştırmalara dayandırılarak yorumlanmıştır (3). En yüksek sönümleme zamanına ait dağılımın ise yığın haldeki sıvı maddeye denk geldiği düşünülmektedir.

Gözenekli bir malzeme olan çeltik kabuğu külü ile yapılan Nükleer Manyetik Rezonans T_2 sönümleme zamanı deneyleri sonucunda malzeme yapısında bulunan farklı ortamların varlığı belirlenebilmektedir. Bu çalışma, NMR spektroskopisinin gözenekli malzeme karakterizasyonu amacı ile kullanımının masaüstü spektrometreler aracılığı ile de yapılabileceğini göstermektedir.



Anahtar Kelimeler: Gözenekli Malzemeler, NMR Spektroskopisi, Çeltik Kabuğu Külü

Kaynakça

(1) Rice production by country : World agricultural production 2022 / 2023. Rice Production by Country | World Agricultural Production 2022 / 2023. (n.d.). http://www.worldagriculturalproduction.com/crops/rice.aspx

(2) Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, *60* (2), 309 - 319.

(3) Chen, J. J., Kong, X., Sumida, K., Manumpil, M. A., 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.

(4) Barrie, P. J. (2000). Characterization of porous media using NMR methods.

(5) Yang, K., Sadeghi Pouya, E., Liu, L., Li, M., Yang, X., Robinson, N., ... & Johns, M. L. (2022). Low - Field NMR Relaxation Analysis of High - Pressure Ethane Adsorption in Mesoporous Silicas. Chem Phys Chem, 23 (4), e202100794.

TERMODİNAMİK SINIR ÜZERİ AMONYAK SENTEZİ İÇİN YOĞUNLAŞTIRILMIŞ REAKTÖR TASARIM STRATEJİLERİ

İrem Taşpınar, Beyza Köftecioğlu, Emre Küçük & Ahmet Kerim Avcı*

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
avciahme@boun.edu.tr

Özet

Amonyak (NH_3), gübre gibi temel ürünlerin yapımında kullanılan stratejik bir ham madde olup, aynı zamanda gelecek vadeden bir enerji taşıyıcısıdır. Bunlara ek olarak NH_3'ün temiz bir yakıt olarak gelecekte kullanımı da ilgi çekmektedir [1, 2]. Mevcut NH_3 sentezi, kinetik ve termodinamik sınırlamaları dengelemek için gerekli olan zorlu koşulları (> ~150 bar, ~673-773 K) ile bilinen Haber-Bosch süreci ile yapılmaktadır. Yüksek enerji girdisi gerektiren bu süreç, küresel ölçekte gerçekleşen yıllık CO2 salımının yaklaşık %2'sine neden olmaktadır [3]. Haber-Bosch sürecinin geliştirilmesi, termodinamik kısıtların gevşetilmesine, buna bağlı olarak katalizör kullanım etkinliğinin artırılmasına bağlıdır. Bu kazanımların gerçekleştirilebilmesi amacıyla süreç yoğunlaştırma yaklaşımlarının uygulanması ön plana çıkmaktadır. Bu bağlamda kurgulanan mevcut çalışmada NH_3'ün reaktif karışımdan ayrılabilmesi için bir NH_3-seçimli inorganik membran içeren, dahili olarak ısı regülasyonu kabiliyetine sahip bir katalitik mikrokanal reaktör mimarisi önerilmekte, literatürde ilk kez tanımlanan bu yapının gerçekçi matematiksel modelinin kurulması hedeflenmektedir. Söz konusu model kullanılarak, dahili NH_3 ayrımının reaktör performansı üzerindeki etkilerinin sistematik olarak araştırılması ve NH_3 üretimini teşvik eden tasarım stratejilerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

Problem Durumu

Mevcut teknoloji dahilinde NH_3 üretimi N_2 ve H_2'nin demir (Fe) esaslı bir katalizör üzerinde yüksek basınç ve sıcaklıkta (sırasıyla > ~150 bar, ~673-773 K) reaksiyonu ile ($N_2 + 3H_2 = 2NH_3$) üretilmektedir [1, 2]. Söz konusu katalitik reaksiyon Haber-Bosch sürecinin temelini oluşturmaktadır. Reaksiyon ekzotermik olup, yoğun termodinamik kısıtlara maruz kalmaktadır. Bu kısıtların esnetilebilmesi ve katalizör için çalışma penceresinin genişletilebilmesi için, maliyeti ve operasyonel zorluğuna karşın yüksek basınç uygulanmakta ve ekzotermik ısı oluşumu soğutma ile kontrol edilmektedir. Bu isterlere uygun olarak Haber-Bosch süreci kademeli sabit yataklı / kademeler arası soğutmalı reaktörlerde işletilmektedir. Ek olarak, süreç için gereken hammaddeler olan saf H_2 ve N_2, yoğun enerji girdisi gerektiren ve CO_2 ayak izine neden olan metan buhar reformlama ve kriyojenik distilasyon süreçleriyle elde edilebilmektedir. Birbirlerine entegre merkezi bir kompleks olarak bulunması gereken ve küresel ölçekte salınan yıllık CO_2'nin yaklaşık %2'sinden sorumlu söz konusu süreçler sadece yüksek (> ~3000 ton NH_3/gün) kapasitelerde karlı olabilmektedir. Öte yandan, küçük ölçekli (< 3 ton NH_3/gün [3]), yerinde NH_3 üretimine uygun süreçlere olan gereksinim giderek artmaktadır.

NH_3 üretimine bağlı termodinamik ve ısıl kısıtların aşılması, bunları düşük kapasitelerde zarar etmeden mümkün olabilmesi, yenilikçi reaktör tasarımları ile sağlanabilir. Literatürde bu konuda kapsamlı çalışmaların bulunmayışı mevcut çalışmanın başlangıç noktasını oluşturmaktadır.

Yöntem

Isı değiştirici işlevli membranlı mikrokanal reaktör, birbirlerine komşu tümü dikdörtgen kesitli (0.3 x 0.6 mm boyutlu), 150 mm uzunluğa sahip reaksiyon ve süpürme kanallarından meydana gelmektedir. Reaksiyon kanallarının iç yüzeyinde demir (Fe) esaslı gözenekli katalizör tabakası kaplı halde bulunmaktadır. Reaksiyon ve süpürme kanalları, zirkonya destekli $ZnCl_2$–IMS membran ile fiziksel olarak ayrılmaktadır. Söz konusu membran 623 K'e kadar dayanabilmekte, bu sıcaklıkta ~7×10^5 barrer NH3 geçirgenliği ile yüksek NH3 ayrım seçiciliği (NH_3/N_2 > 3×10^3 ; NH_3/H_2 > 1×10^3) sunmaktadır [4]. Reaksiyon kanalına N_2 + H_2 karışımı beslenmekte, bu karışım katalizör tabakası üzerinde NH3'e dönüşmektedir. Dönüşüm süreci, literatürden uyarlanan ve aşağıda belirtilen çalışma koşulları ile uyumlu olan hız denklemi [5] ile tanımlanmıştır. Üretilen NH3 seçici geçirgen membran üzerinden, girişine N_2 beslenen süpürme kanalına aktarılmaktadır. Membranın ısıl dayanma sınırı olan 623 K, reaktörün maksimum çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Reaksiyon ve süpürme kanallarının giriş sıcaklık ve basınç değerleri eşit tutulmuştur. Giriş sıcaklığı, basıncı, molar giriş H_2/N_2 oranı ve reaktif karışımın boşluk hızı sırasıyla 613 K, 50 bar, 3 ve $1.5x10^{-3}$ m^3/kg.s olarak belirlenmiştir. Söz konusu koşullar altında akış, reaksiyon, ısı ve kütle iletimi, iki boyutlu korunum denklemlerinin yatışkın hal durumunda eş zamanlı sayısal çözümüyle ANSYS (v. 19.2) platformunda modellenmiştir [6].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sonuçların ilk bölümü kurulan matematiksel modelin literatür kaynaklı deneysel verilerle karşılaştırılması üzerinedir. Bu amaçla, mevcut çalışma koşulları ve katalizör türü ile uyumlu deneysel verilerin tespiti amacıyla literatür araştırması yapılmıştır. Bu araştırma sonucu belirlenen verilerin tamamının membransız, izotermal, laboratuvar ölçekli sabit yatak türü reaktörlerde üretildiği görülmüştür. Deneysel çalışma koşullarında, membran ve ısı değişim işlevleri devre dışı bırakılarak çalıştırılan matematiksel modelin sonuçları, deneysel denkleri ile karşılaştırılmıştır. Basıncın 1 ve 107 bar olduğu koşullarda elde edilen sonuçlar, matematiksel modelin deneysel verileri %15'in altında hata payıyla tahmin edebildiğini göstermiştir. Hata payının nedeninin reaktör mimarileri arasındaki fark olduğu düşünülmektedir; mevcut model alıkonma süresi dağılımının keskin olduğu katalizör kaplı bir mikrokanalı esas alırken, deneysel veriler alıkonma süresi dağılımının keskin olmadığı sabit yataklı reaktörlerde elde edilmiştir. Bu bulgu, modelde yer alan akış ve katalitik reaksiyon terimlerinin gerçekçi olduğuna işaret etmektedir. Dolayısıyla, söz konusu modele soğutma ve membran esaslı NH_3 ayırma süreçleri dahil edilerek, süreç yoğunlaştırma stratejilerinin reaktör performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Sonuçlar membran işlevinin N_2 dönüşümü (= Dönüşen N_2 molar akış hızı x 100/ Beslenen N_2 molar akış hızı) cinsinden ifade edilen reaktör performansını önemli düzeyde artırdığını açıkça göstermektedir. Belirlenen giriş koşullarında (613 K, 50 bar, H_2/N_2 = 3, boşluk hızı = $1.5x10^{-3}$ m^3/kg.s,

süpürücü akışkan (N_2)/reaktif akışkan (N_2+H_2) molar akış hızı oranı = 50) N_2 dönüşümü %47 olarak bulunmuştur. Aynı koşullarda, membran işlevi devre dışı bırakıldığında N_2 dönüşümü sadece %14 iken, termodinamik sınır %40 olarak hesaplanmıştır. Membran üzerinden ayrılan ve süpürme kanalına aktarılan NH_3 sayesinde reaksiyon hızı artmakta ve termodinamik sınırın üzerinde N_2 dönüşümü elde edilebilmektedir. Artan reaksiyon hızına ve ekzotermik ısı oluşumuna karşın, mikro-boyutlu kanallar ile sağlanan hacimsel yoğunlaştırma ve süpürme kanalından (reaktif karışıma göre) 50 kat daha hızlı geçen soğutucu N_2 akımı sayesinde reaktör sıcaklığı, membran ısıl dayanım sınırı olan 623 K'nin altında kalabilmiştir. Matematiksel model, süpürücü N_2 akış hızının kısılması ile, soğutma veriminin azaldığını ve sıcaklığın 623 K üzerine çıktığını göstermektedir; hızın 5 kat azalması ile sıcaklık ~660 K'e kadar yükselmiştir.

Son olarak, önerilen membranlı mikrokanal reaktörün performansını artırmaya yönelik olarak bir dizi çalışma yapılmıştır. Bu bağlamda, daha aktif bir katalizör ve NH_3 geçirgenliği daha yüksek bir membran kullanımının N2 dönüşümü üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu durumlar, matematiksel modelde yer alan reaksiyon hızı ve geçirgenlik terimlerinin mevcut değerlerinin kademeli olarak iki katına kadar artırılması suretiyle incelenmiş, 100 farklı reaksiyon hızı – geçirgenlik değeri kombinasyonu taranmıştır. Sonuçlar, iki kata varan aktif katalizör ve NH_3 geçirgen bir membran kullanımında N_2 dönüşümünün %47'den %91'e kadar artabileceğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Amonyak, Matematiksel Modelleme, Mikrokanal Reaktör, Membran Reaktör, Süreç Yoğunlaştırması

Kaynakça

[1] K. H. R. Rouwenhorst, Y. Engelmann, K. van 't Veer, R. S. Postma, A. Bogaerts, L. Lefferts. Plasma-driven catalysis: green ammonia synthesis with intermittent electricity. Green Chem. 22 (2020) 6258 – 6287. https://doi.org/*10.1039/d0gc02058c.*

[2] H. Shen, C. Choi, J. Masa, X. Li, J. Qiu, Y. Jung, Z. Sun. Electrochemical ammonia synthesis: Mechanistic understanding and catalyst design. Chem. 7 (2021) 1708-1754. *https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.01.009.*

[3] G. Chehade, I. Dincer. Progress in green ammonia production as potential carbon-free fuel. Fuel. 299 (2021) 120845. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120845.

[4] D.V. Laciak, G.P. Pez., P.M. Burban. Molten salt facilitated transport membranes. Part 2. Separation of ammonia from nitrogen and hydrogen at high temperatures. J. Membr. Sci. 65 (1992) 31-38. https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87049-4.

[5] J. Sehested, C.J. Jacobsen, E. Tornqvist, S. Rokni, P. Stoltze. Ammonia synthesis over a multi-promoted iron catalyst: extended set of activity measurements, microkinetic model, and hydrogen inhibition. J. Catal. 188 (1999) 83-89. https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2628.

[6] H H. Koybasi, A.K. Avci.Numerical Analysis of CO2-to-DME Conversion in a Membrane Microchannel Reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 61 (2022) 10846-10859. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01764

OLEİK ASİTTEN BİYODİZEL ÜRETİMİNİN KESİKLİ REAKTÖRDE OPTİMİZASYONU

Seniyecan Kahraman, Seda Bardakçı, Filiz Uğur Nigiz & Hanife Erden*

Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
hanife.erden@comu.edu.tr

Özet

Genel olarak, biyodizel yanmasından kaynaklanan egzoz emisyonları için karbon monoksit, karbon dioksit, nitrojen oksitleri ve kükürt oksitleri azaltılır. Bu sayede küresel ısınma ve iklim değişikliğine neden olan sera gazlarının oranı da azalmış olur. Biyodizel üretirken, üretimin de yeşil kimya ve çevreci proses niteliğinde olması günümüzde çok daha büyük önem arz etmektedir. Kullanılan hammadde, katalizör, alkol, bunların oranı, üretimin yapıldığı reaktör özenle seçilmeli mümkün olduğunda deneysel parametreler minimum kullanılmalıdır. Bu sayede tamamen çevreci bir yakıt tamamen çevreci bir yöntemle üretilmiş olacaktır.

Bu çalışmada oleik asit ve etanol arasında esterleşme reaksiyonu ile kesikli reaktörde biyodizel üretilmiştir. Katalizör olarak homojen katalizör olan sülfürik asit kullanılmıştır. Katalizör konsantrasyonunun (ağırlıkça %2, %4, %6), etanol/oleik asit molar oranının (3,6,9) ve sıcaklığın (45-65°C arası) oleik asit dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Reaksiyonlar dört saat sürdürülmüştür. Sonuçlarına göre kütlece katalizör konsantrasyonunun dönüşüme etkisinin düşük olduğu, sıcaklık ve molar besleme oranının ise asit dönüşümüne etkisinin yüksek olduğu görülmüştür. Kesikli reaktörde En yüksek dönüşüm değeri % 85,5 ile 65 °C sıcaklıkta, alkol: asit molar besleme oranı 6:1 iken, %4 katalizör konsantrasyonu ile elde edilmiştir.

Problem Durumu

Günümüzde fosil yakıtlar dünyanın önde gelen enerji kaynağıdır. Fosil yakıtların fazla tüketimi, sera gazı emisyonları nedeniyle küresel ısınmaya yol açmaktadır. Fosil yakıt kaynaklarının gelecekte tükeneceği tahmin edilmektedir. Bu nedenle, yenilenebilir kaynakların kullanımına daha fazla dikkat edilmiştir.[1] Yenilenebilir enerjilerin 2040 yılına kadar küresel enerjinin yarısını sağlaması ve sera gazlarının %70'inin azalması beklenmektedir. Yenilenebilir yakıtlar arasında biyodizel önemli bir konuma sahiptir. Biyodizel bitkisel yağlar, hayvansal yağlar ve alg lipitleri gibi yaygın biyolojik kaynaklardan üretilebilmesinin yanı sıra toksik değildir ve biyolojik olarak parçalanabilir. Yüksek parlama noktasına, iyi yağlayıcı özelliklere ve yanma sırasında kükürt, kanserojen bileşikler içermeyen düşük gaz emisyonuna sahiptir.[2]

Biyodizel üretiminde çevreci süreç ve yeşil kimya özelliğinde olması günümüzde büyük önem arz etmektedir. Üretimde kullanılan hammadde, alkol, katalizör ve oranı, asit/alkol oranı ve reaktör özenle

seçilmelidir. Gerektiğinde deneysel parametreler minimum kullanılmalıdır. Böylece tamamen çevreci bir yakıt ve çevreci bir yöntemle biyodizel üretimi yapılmış olacaktır. [3-7]

Oleik asit ve etanol arasındaki esterleşme reaksiyonu ile oleik asit etil esteri yani biyodizel üretilmesi amaçlanmıştır. Katalizör olarak homojen katalizör olan sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılır.

Yöntem

Yapılan denemelerde biyodizellerin üretimi üç boyunlu bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon boyunca sürekli karıştırmayı sağlayacak bir mekanik karıştırıcı ve bununla beraber reaksiyon boyunca yoğuşmayı sağlayacak bir kondenser kullanılmıştır.

Katalizör konsantrasyonu ağırlıkça %2, %4, %6, etanol/oleik asit molar oranının 3,6,9 ve sıcaklık 45-65°C arası ayarlanarak deneyler oleik asit kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Belirlenen asit/alkol mol oranına uygun olarak ölçülen etil alkol ve oleik asit reaktörde belirlenen sıcaklık değerinde karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra içerisine sülfürik asit katalizörü eklenir ve hemen ardından ilk asiditesi belirlenmek üzere yaklaşık 0,1 gram örnek alınmıştır. Sodyum hidroksit ile titre edilerek asitliği hesaplanmıştır. 4 saat sonunda aynı işlemler tekrar edilerek son asiditesi ve dönüşümü hesaplanmıştır.

Her bir deney için belirlenen deneysel koşullara uygun olarak hazırlanan oleik asit, etanol karışımına katalizör eklendikten hemen sonra titre edilmek üzere yaklaşık 0,1 gram örnek alınmıştır. Alınan örneğe bir damla fenolftalein damlatılarak sodyum hidroksit ile titre edilmiştir. Renk dönüşümü görülünce harcanan değer kullanılarak asidite hesaplanır. Asidite aşağıda gösterilen denklem 1 ile hesaplanmıştır.

$$F(wt.\%) = \frac{N_{NaOH}.V_{NaOH}.MW_{OA}}{1000.W}.100$$

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada oleik asit ve etanol esterleşmesi hem kesikli hem de membran reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Biyodizel üretmek için homojen asit katalizli esterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. İlk olarak reaksiyonun kaç saatte dengeye geldiğini belirlemek amacıyla deneme yapılmıştır. Hazırlanan karışım katalizör eklenerek karışmaya bırakılmıştır ve katalizör eklendikten hemen sonra ilk örnek alınarak titrasyon yardımıyla asiditesi ölçülmüştür. Daha sonra her saat başı örnek alınarak asiditesi ve dönüşümü hesaplanmıştır. 4. saatte dönüşüm dengeye ulaşmıştır.

Sıcaklık esterleşme reaksiyonunda önemli bir parametredir. Bu sebeple sıcaklık artışının oleik asit dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada alkol/asit mol oranı 6 ve katalizör konsantrasyonu 4 olarak alınmıştır. Sıcaklık 45ºC olduğunda oleik asit dönüşümü %74,9 iken 55°C olduğunda %77,6'ye ve sıcaklık 65°C %85,4'e çıktığı gözlemlenmiştir. Etanol ile oleik asit esterleşmesi endotermik bir reaksiyondur. Arrhenius denklemine bağlı olarak sıcaklık artışı reaksiyon hızını da arttırır. Bu sebeple

sıcaklık arttığında dönüşüm de artar. Sonuç olarak yapılan çalışmada sıcaklık arttığında dönüşüm de arttığı gözlemlenmiştir.

Alkol/asit mol oranı dönüşüm için önemli bir parametredir. Alkol/asit mol oranı yetersiz olduğu durumlarda denge dönüşümünü arttırmak için arttırılmalıdır. Bu sebeple çalışmada 45ºC sıcaklıkta ve %4 katalizör oranında alkol/asit mol oranı 9, 6 ve 3 alınarak mol oranının etkisi incelenmiştir. Etanol/oleik asit mol oranı 3 iken dönüşüm %41,38 iken, mol oranı 6'ya çıkarıldığında dönüşümü %74,9 ve katalizör oranı 9 olduğunda ise %76'ya yükseldiği gözlemlenmiştir. Etanol ve oleik asit arasında görülen esterleşme reaksiyonunda sınırlayıcı bileşen oleik asittir. Dönüşüm değerlerini arttırmak için fazla miktarda etanol beslenmiştir. Etanol artışıyla substrat temas oranı attığından dolayı dönüşümde artmıştır.

Katalizör reaksiyonun denge dönüşümü için geçen sürenin azaltılmasına yardımcı olur. Katalizör konsantrasyonunun artması aktif bölge-tepken temas alanını arttırarak dönüşümün artmasını sağlar. Bu çalışmada sıcaklık, alkol/asit mol oranı sabit tutularak katalizör oranındaki artışın dönüşüm üzerindeki etkisi incelenmiştir. Reaksiyon 45ºC'de, alkol/asit mol oranı 9 iken önce %2 katalizörle, daha sonra %4 katalizörle gerçekleştirilmiştir. %2 katalizör oranına sahip denemede dönüşüm %69,42 iken %4 katalizörlüde %76'ya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Oleik Asit, Esterleşme, Kesikli Reaktör, Biyodizel

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: **FBA-2022-4177**

Kaynakça

[1] Hüseyni S.A. (2022). "Nanocatalysts for biodiesel production". Arabian Journal of Chemistry 15(10).

[2] Banković–Ilić I.B.,Miladinović M.R, Stamenković O.S, Veljković V.B.(2017). "Application of nano CaO–based catalysts in biodiesel synthesis". Renewable and Sustainable Energy Reviews. c.72. s.746-760.

[3] Rafiee E., Mirnezami F.(2017). "Temperature regulated Brønsted acidic ionic liquidcatalyze esterification of oleic acid for biodiesel application". Journal of Molecular Structure. c.1130. s.296-302.

[4] Ma L.,Han Y.,Sun K.,Lu J.,Ding J.(2015). "Optimization of acidified oil esterification catalyzed by sulfonated cation exchange resin using response surface methodology". Energy Conversion and Management. c.98. s.46-53.

[5] Corro G.,Tellez N., Jimenez T.,Tapia A.,Banuelos F., Cuchillo O.V.(2011). "Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO2 for esterification step". Catalysis Today 166(1). s.(116-122).

[6] Li H., Niu S.,Lu C.M., Cheng S.(2015). "The stability evaluation of lime mud as transesterification catalyst in resisting CO2 and H2O for biodiesel production". Energy Conversion and Management c.103. s.57-65.

[7] Kahlaway A.A.A., ve Betiha M.A., Aman D., Rabie A.M.(2021). "Facial synthesis of ferric molybdate (Fe2(MoO4)3) nanoparticle and its efficiency for biodiesel synthesis via oleic acid esterification". Environmental Technology & Innovation c.22.

Ni/Al_2O_3 KATALİZÖRÜ ÖRNEĞİNDE METAL-DESTEK MALZEMESİ ETKİLEŞİMLERİNİN DÜZENLENMESİ YOLUYLA METAL DİSPERSİYONUNU ARTTIRMA STRATEJİSİ

Enes Emre Taş*, Burcu Selen Çağlayan & Ahmet Erhan Aksoylu

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
enesemretas@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, Ni/Al_2O_3 katalizörü örneği üzerinden kuru emdirme (DI) yöntemi kullanılarak sentezlenen destekli metal katalizörlerinde metal dispersiyonunun arttırılmasına yönelik bir strateji geliştirilmiştir. Yapılan çalışmada önerilen metotlar γ- Al_2O_3 destek malzemesi kullanılarak geliştirilmiş ve desteğin termal stabilitesini arttırmak üzere modifiye edilmiş Al_2O_3 destek malzemeleri üzerinde de denenmiştir. Kullanılan destek malzemelerinde N_2 fizisorpsiyonu kullanılarak elde edilen BET yüzey alanı, por boyut dağılımları ve toplam por hacmi gibi fiziksel özellikler incelenmiş ve bunların yanı sıra destek malzemelerinin yüzeyi tuz ekleme metodu ile sıfır yük noktaları (PZC) hesaplanarak kimyasal açıdan da incelenmişlerdir. Empregnasyon işlemi esnasında kullanılacak çözeltide $Ni(NO_3)_2$ prekürsörü 1:1 mol oranında NH_3 / EDTA / NTA ve sitrik asit komplekleyici / şelatlayıcı ajanları ile karıştırılmıştır. Çözeltilerin termodinamik analizi ve destek malzemelerinin karakterizasyon sonuçlarından yola çıkarak oluşturulan modeller sonucunda her çözelti için optimum pH değerleri belirlenmiş ve emdirme işlemi bu pH değerlerinde yapılmıştır. Emprenye edilmiş örnekler 500°C, 700°C ve 900°C sıcaklıklarında kalsine edilmiştir. Redüksiyon işleminden sonra dispersiyon seviyeleri statik H_2 kemisorpsiyonu ile ölçülmüştür. Ayrıca seçilen örneklerde N_2 fizisorpsiyonu, Raman ve XRD analizleri yapılmıştır. Ulaşılan sonuçlar düşük kalsinasyon sıcaklıklarında (500°C) Ni metaline ait etkileşimlerin yüksek sıcaklıklarda(700°C/900°C) metalik Ni ve spinele katılan $NiAl_2O_4$ oranlarının dispersiyonu belirleyen etkenler olduğunu ve kompleksleyici ajanların bu dağılımı etkilediğini göstermektedir.

Problem Durumu

Petrol rafinasyonu ve alternatif yakıt üretimi gibi çeşitli endüstriyel kimyasal süreçlerde, geçiş metalleri katalizör olarak önemli bir rol oynar. Ancak metallerin direkt olarak katalizör olarak kullanılması yüksek maliyetleri ve düşük termal stabiliteleri gibi nedenlerden ötürü kataliz veriminde düşüşle sonuçlanabilmektedir. Bu problemin üstesinden gelerek kataliz verimini arttırmak amacıyla, hedeflenen reaksiyona uygun olan metal / metallerin yüksek yüzey alanına sahip inorganik oksitler veya aktif karbon gibi destek malzemeleri üzerine dağıtılması yaygın olarak kullanılagelen bir strateji olmuştur[1]. Ancak bir destekli metal katalizöründe aktif sitelerin hedeflenen reaksiyon için özelleştirilmiş ve optimize edilmiş olması önemlidir. Katalitik aktivite ve ürün seçiciliği bilhassa katalizör yüzeyinde görülen reaktantlar, aktif siteler ve destek malzemesi arasındaki kimyasal ve fiziksel etkileşimlerden doğrudan etkilenmektedir. Hedeflenen reaksiyonun ve seçilen katalizörün özelliklerine bağlı olarak yapıya duyarlı ve yapıya duyarsız olmak üzere iki tip reaksiyon tanımlanabilir. Yapıya duyarsız

reaksiyonlarda katalitik aktivite reaktantlar ile etkileşime girebilen metal atomu sayısı ile doğru orantılıdır ve dolayısıyla metal dispersiyonunun artması katalitik aktiviteyi arttırmaktadır. Bununla birlikte yapıya duyarlı reaksiyonlarda aktivite ile metal dağılımı arasındaki ilişki daha karmaşık olabilmektedir çünkü aktivite aynı zamanda aktif sitelerin destek ile birleştiği periferik bölgeler ve destek malzemesinin özelliklerine de bağlı olabilmektedir. Fakat her iki reaksiyon türü için de katalizörün uzun vadedeki kararlılığı yüzeyde oluşan aktif sitelerin türü ve dağılımına ve ayrıca bu sitelerin reaktantlarla etkileşime geçebilmesine bağlıdır. Bu nedenle uzun vadede verimliliğini koruyabilecek yüksek stabilitede, katalitik aktivitesi yüksek ve ürün seçiciliği iyileştirilmiş katalizörlerin üretimi için güçlü ve stabil metal- destek etkileşimleri oluşturulması gerekmektedir[2].

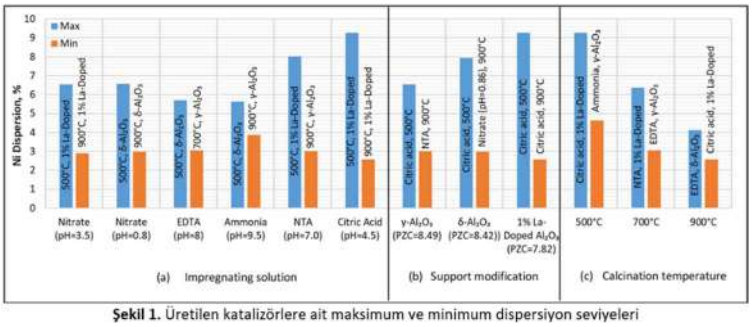
Yöntem

Yapılan çalışmada öncelikle kullanılan γ-Al_2O_3 ve modifiye edilmiş Al_2O_3 destek malzemeleri hazırlandı. Parçacık boyutları havan ve elek yardımıyla 0.25–0.354 mm aralığında ayarlanan γ-Al_2O_3 örneklerinin bir kısmı termal stabiliteyi arttırmak amacıyla 920℃'de 4 saat ön kalsinasyona maruz bırakıldı. Ön kalsinasyon sonrası elde edilen malzemenin bir kısmına ise %1 La yüklemesi yapıldı. Elde edilen üç destek malzemesi için yüzey özellikleri N_2 fizisorpsiyonu ve sıfır yük noktasının tayini ile belirlendi. Elde edilen verilere göre destek malzemesinin yüzeyinde oluşması beklenen yük miktarı ve cinsi oluşturulan pH kayması modeli ile hesaplandı. Farklı kompleksleyici/şelatlayıcı ajanların Ni metali ile farklı pH değerlerinde oluşturacakları bileşikler termodinamik stabilite sabitleri kullanılarak modellendi ve bileşiklerin ve yüzeyin yükü göz önünde bulundurularak en uygun ajanlar ve çözelti pH'ları tespit edildi. Hazırlanan çözeltilerde hedeflenen komplekslerin/şelatların oluşumu UV-Vis spektrofotometrisi kullanılarak teyit edildi. Hazırlanan çözeltiler kuru emdirme metodu ile destek malzemeleri üzerine dağıtıldı ve 110℃'de bir gece etüvde bekletilerek kurumaya bırakıldı. Kurutulan malzemeler farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (500℃,700℃ ve 900℃) kalsine edildi. 800℃'de 1 saat boyunca saf H_2 akışı altında indirgenen örneklerde statik H_2 kemisorpsiyonu yöntemiyle dispersiyon seviyeleri belirlendi. Destek-metal etkileşimlerini daha iyi anlayabilmek için kurutma işleminden hemen sonra seçilen örneklerde Raman analizi ve redüksiyondan sonra seçilen örneklerde XRD analizi ve N_2 fizisorpsiyonu analizleri yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Destek malzemesi olarak kullanılan Al_2O_3 örneklerinin karakterizasyonu sonucunda elde edilen BET yüzey alanı, por boyut dağılımı, toplam por hacmi, histerezis çevrimi analizleri ile yapılan modifikasyonların etkisi incelenmiştir. Destek malzemesine uygulanan ön kalsinasyon işleminin meydana gelen faz geçişi sebebiyle BET yüzey alanında azalmaya, por hacminde artışa sebep olduğu gözlenmiştir. Tuz ekleme metoduyla elde edilen sıfır yük noktası pH değerlerinin 7.82-8.49 aralığında seyrettiği gözlenmiştir. Elde edilen bulgulardan yararlanılarak oluşturulan fiziksel adsorpsiyon modeli yardımıyla $Ni(NO_3)_2$ prekürsör çözeltisi kullanılarak elde edilebilecek maksimum Ni adsorpsiyonu için pH değeri 13 civarında öngörülmüştür. Ancak $Ni(NO_3)_2$ çözeltisi için yapılan termodinamik hesaplamalarda bazik pH değerlerinde çözeltide bulunan nikel iyonlarının katı $Ni(OH)_{2(k)}$ formuna

geçerek çökeleceği görülmüştür.Ayrıca destek malzemelerine kuru emdirme yöntemiyle eklenen çözeltilerde destek yüzeyinin güçlü tamponlama etkisi sebebiyle zayıf asidik ve bazik çözeltilerde son pH değerinin sıfır yük noktasındaki pH değerine yakınsayacağı oluşturulan pH kayması modellerinde öngörülmüştür[3,4]. Bu sebeple $Ni(OH)_{2(k)}$ çökelmesini engelleyecek komplekleyici ajanlar kullanılmıştır. Kompleksleyici ajanların nikel ile oluşturdukları yüksek kararlılıktaki kompleksler/şelatlar ile $Ni(OH)_{2(k)}$ oluşumunu yüksek pH değerlerine kadar engellerken aynı zamanda oluşturdukları hacimli bileşikler aracılığıyla nikelin destek malzemesi üzerindeki dispersiyon seviyesini de arttırması beklenmiştir.Komplekleyici ajanların seçiminde belirlenen çözelti pH değerinde yüzeyin yükü ile zıt yüklü iyonik yüke sahip kompleksler oluşturmasına dikkat edilmiştir. Bunun için çözeltide oluşması mümkün olan komplekslerin/şelatların termodinamik stabilite sabitleri ile oluşturulan modeller kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerde hedeflenen komplekslerin oluşumu UV-Vis spektrofotometrisi ile doğrulanmıştır. Kalsinasyon sıcaklıklarının dispersiyon üzerindeki etkisini görmek için 500°C,700°C ve 900°C'de kalsinasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. 500°C'de kalsine edilen örneklerde dispersiyon seviyelerinin modifiye edilmiş destek malzemelerinde daha yüksek olduğu görülmektedir. NTA ve sitrik asit kullanılan örneklerde de dispersiyonun beklendiği gibi daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum destek malzemesinde meydana gelen faz değişimi ile ilişkilendirilebilir.Ancak yüksek sıcaklıklarda (700°C,900°C) kalsine edilen örneklerde yapılan XRD analizleri sonucunda nikel metalinin spinel yapıya katılarak oluşturduğu $NiAl_2O_4$ yapılarının dispersiyonu belirleyen temel faktör olduğu görülmüştür. Oluşan $NiAl_2O_4$ spinellerinin parçacık boyutlarının 900°C'de küçüldüğü ve metalik Ni boyutlarının arttığı Scherrer denklemi ile tespit edilmiştir [5]. Dekonvolüsyon ile Ni ve $NiAl_2O_4$'e ait piklerin analizi yapılmış ve pik alanları kıyaslanarak örneklerdeki miktarları oransal bazda kıyaslanmıştır.NTA ve sitrik asit ile sentezlenen katalizörlerde 900°C $NiAl_2O_4$ miktarının Ni miktarına oranı düşük olduğundan dispersiyonun da diğer örneklere kıyasla düşük olduğu görülmüştür.Dispersiyon ölçümleri ve bahsi geçen faktörler göz önünde bulundurulduğunda 500-700°C kalsinasyon sıcaklıklarında yapılan çalışmalarda kompleksleyici ajan olarak sitrik asit ve NTA kullanılmasının daha uygun olacağı ancak, 900°C'de yapılan kalsinasyonlar için Ni-EDTA kompleksleri ile daha yüksek dispersiyon seviyeleri elde etme potansiyelinin olduğu tespit edilmiştir. Maksimum ve minimum dispersiyon değerleri Şekil 1'deki gibidir.



Şekil 1. Üretilen katalizörlere ait maksimum ve minimum dispersiyon seviyeleri

Anahtar Kelimeler: Metal dağılımı, Katalitik aktivite, Katalizör stabilitesi, Kompleksleşme ve Şelasyon, Adsorpsiyon

Kaynakça

[1] Liu, L., & Corma, A. (2018). Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews, 118*(10), 4981-5079.

[2] Foger, K. (1984). Dispersed Metal Catalysts. In M. Boudart, & J. R. Anderson, Catalysis: Science and Technology (Vol. 6). Berlin: Springer-Verlag.

[3] Ewbank, J. L., Kovarik, L., Diallo, F. Z., & Sievers, C. (2015). Effect of Metal–Support Interactions in Ni/Al_2O_3 Catalysts with Low Metal Loading for Methane Dry Reforming. *Applied Catalysis A: General, 494*, 57-67.

[4] Eskandari, S., Dong, A., De Castro, L. T., Bin AB Rahim, F., Lipp, J., Blom, D. A., & Regalbuto, J. R. (2019). Pushing the Limits of Electrostatic Adsorption: Charge Enhanced Dry Impregnation of SBA-15. *Catalysis Today, 338*, 60-71.

[5] Gonçalves, A. A., Costa, M. J., Zhang, L., Ciesielczyk, F., & Jaroniec, M. (2018). One-Pot Synthesis of $MeAl_2O_4$ (Me = Ni, Co, or Cu) Supported on γ-Al_2O_3 with Ultralarge Mesopores: Enhancing Interfacial Defects in γ-Al_2O_3 To Facilitate the Formation of Spinel Structures at Lower Temperatures. *Chemistry of Materials, 30*(2), 436-446.

TEKSTİL SEKTÖRÜNÜN ALTERNATİF OLARAK KULLANABİLECEĞİ MULTİFONKSİYONEL TEKSTİL BİTİM AJANIN ELDE EDİLMESİ

Erhan Deniz [1,*], Zeynep Ömeroğulları Başyiğit [2] & Ayşe Samast [1]

[1] Arge Sözal Kimya San. ve Tic. A.ş.
[2] Imyo Tekstil Giyim Ayakkabı ve Deri Bölümü Tekstil Teknolojisi Programı Bursa Uludağ Üniversitesi
erhan.deniz@sozal.com.tr

Özet

Bu çalışmada tekstil materyallerine bitim işlemlerinde uygulanmak üzere multifonksiyonel özellikte güç tutuşur ve su iticilik özelliklerine sahip silikon bazlı yeni bir fonksiyonel apre ajanı sentezlenmiştir. Günümüzdeki teknik tekstillere olan yoğun talep, farklı fonksiyonelliklerin aynı tekstil materyali üzerinde oluşturulmasını gerekli kılmaktadır. Tek bir fonksiyonellikten ziyade birkaç fonksiyonelliğin bir arada bulunduğu multifonksiyonel tek katmanlı tekstil yüzeylerine ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu amaçla tekstil sektöründeki bu ihtiyacı karşılamak üzere özellikle otellerde kullanılacak nevresim, çarşaf, koltuk döşemeleri veya masa örtüsü gibi ev tekstili alanında kullanılacak olan %100 pamuktan oluşan tekstil materyallerine aplike edilmek üzere Silikon-Nitrojen-Fosfor elementlerinin sinerjik etkisine sahip güç tutuşur ve su iticilik etkisi tespit edilen bitim ajanı sentezlenmiştir ve terbiye işlemleri için emülsiyon formları elde edilmiştir. Terbiye işlemlerinde aplikasyon yöntemi olarak emdirme-kurutma-fiksaj prosesi tercih edilmiş ve % 90 alınan flotte oranıyla tek katmanlı kumaşlara aplike edilmiştir. Çalışmanın beklenen sonuçları arasında SEM, SEM-EDX, FTIR-ATR, TGA gibi karakterizasyon testleri yapıldıktan sonra güç tutuşurluk performans testi olarak LOI (Limited Oxygen Index) ölçümü alınması, su iticilik davranışını ölçmek üzere damlama testlerine tabi tutulması, yanma ve su iticilik davranışlarında göz ardı edilemeyecek bir gelişme sağlanması yer almaktır.

Problem Durumu

Günümüzde, kumaşa tek bir fonksiyonellikten ziyade birden fazla fonksiyonelliği aktarabilme yani multifonksiyonellik kazandırma, fonksiyonelliklerin etkin ve kalıcı olması müşteri ihtiyaçları ve günümüz gereksinimleri arasında yer almaktadır. Endüstriyel gereksinimlerin artması ve çeşitlenmesi ile birlikte, kumaş üzerindeki bir fonksiyonellik bu gereksinimleri karşılamakta yetersiz kalabilmekte, bu nedenle kullanım alanlarına göre değişmekle birlikte, multifonksiyonellik konusu önem arz etmektedir. Multifonksiyonellik eldesi konusunda, farklı fonksiyonelliklere sahip kumaş katmanlarının bir araya getirilmesi yöntemi mevcuttur fakat her fonksiyonellik için ayrı bir katman kullanıldığı için, ürün hem hacim olarak fazla yer kaplamakta hem de materyal maliyeti artmaktadır. Bu nedenle tek katmanlı kumaşlarda multifonksiyonellik konusu hem kullanıcıya hareket kabiliyeti sağlama, hem kullanışlı ve esnek olabilmesi açısından, hem de materyal maliyetinde yapılacak olan tasarruf bakımından büyük önem arz etmektedir. Tüm bunların yanı sıra özelikle sanayi ölçekli yapılan çalışmalarda konvansiyonel olarak kullanılan fosfat bazlı güç tutuşurluk ajanlarının yine konvansiyonel

olarak kullanılan hem su itici hem de yağ iticilik etkisine sahip olan florokarbonlarla aynı reçete içerisinde kullanılması her iki fonksiyonelliğin performansını düşürdüğü gözlemlenmiştir. Enerji ve su tasarrufunu göz önünde bulundurmak artık bir zorunluluk haline geldiğinden çift adımlı terbiye işlemi prosesleri yerine mümkünse tek adımlı prosesler tercih edilmektedir. Tekstil sektöründe bir ihtiyaç olan bu gereksinimi gerçekleştirilen sentez ile karşılamak bu projenin ana hedefini oluşturmuştur. Bu nedenle tek adımda güç tutuşurluk ve su iticilik fonksiyonelliğin de uygulanmasını sağlayacak yeni bir kimyasal sentez gerçekleştirilmiş ve %100 pamuklu kumaşlara aplike edilmiştir.

Yöntem

Günümüzde silikonlar veya diğer adıyla polisiloksanlar sahip oldukları termal dayanım, biyolojik uyumluluk, hidrofobiklik veya düşük toksisite gibi özellikleriyle temel araştırmalarda ve endüstriyel uygulamalarda önemli bir yer edinmiştir. Son zamanlarda bu özelliklerinin yanında silikonlar yüksek termal dayanımları sayesinde güç tutuşurluk alanında da akademik çalışmalara konu olmuştur. Ayrıca, silikon polimer zincirine fosfor ve nitrojen eklenerek sinerjik etkiyle beraber güç tutuşurluk özelliği dahada artırılmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmamızda polisiloksanların su iticilik ve güç tutuşurluk özelliklerini sinerjik özelliklerinden faydalanmak adına silikon polimer zincirine kovalent olarak nitrojen ve fosfor elementlerini içeren gruplar eklenmiştir. Öncelikle amino grubuna sahip polisiloksanlar sentezlenmiş, daha sonra bu polimer fosfat grubu içeren moleküllerle modifiye edilerek istenen polimerler elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen polimerlerin emülsiye çalışmaları yapılarak performansları test edilmiştir.

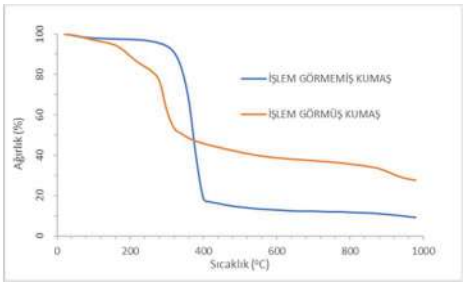
Tekstil bitim işlemlerinde kullanılan ajanların genel olarak tekstil liflerine affinitesinin olmamasından dolayı emdirme-kurutma-fiksaj işlemi tercih edilmiştir, %90 oranında alınan flotte oranında işlem yapıldıktan sonra 170 C de 2 dak kurutma ve fiksaj işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Ön terbiye işlemleri sırasıyla gerçekleştirilmiş olan % 100 pamuklu kumaşların su emicilik performansı oldukça yüksektir ve liflerin hidrofilliği oldukça fazladır. Bu özelliğin yanında pamuklu kumaşların en büyük dezavantajı kolay yanmalarıdır. Oldukça kolay yanan pamuklu kumaşın LOI değeri % 18 gibi oldukça düşük bir değerdir. Havadaki ortalama oksijen değerinin % 21 olduğu düşünülürse, pamuklu kumaşın ne kadar çabuk yanabildiği kolaylıkla öngörülebilir. Resim 1'de işlem görmüş ve işlem görmemiş pamuklu kumaşların alevli yanması neticesindeki görüntüleri bu gerçeği açıkça göstermektedir.

Şekil 1. İşlem görmüş (a) ve işlem görmemiş (b) kumaşların alevli yanma neticesindeki görüntüleri

Her iki fonksiyonelliğin konvansiyonel tekstil bitim ajanları ile birbiri ile aynı reçete içinde karıştırılması veya art arda işlem yapılması her iki fonksiyonelliğin performansını düşürdüğü özellikle sanayi ölçeğinde yapılan ön çalışmalar sırasında görülmüştür. Bu nedenle tek adımda aplike edilebilecek yeni bir bitim ajanı geliştirilmiştir. Bu yeni bitim ajanı silikon, nitrojen ve fosfor elementlerinin güç tutuşurluk özelliğinde sinerjik etkisini tek bir molekülde birleştirmesi hedeflenmiştir. Dolayısıyla bu çalışmadan beklenen geçici sonuç; hem su iticilik hem de güç tutuşurluk performansının geliştirilmesi ve bu efektler elde edilirken çalışma mekanizmalarının birbiri üzerinde ters etki etmesini önleyerek, multifonksiyonel % 100 pamuklu kumaş elde etmek olacaktır. Elde edilecek olan bu kumaşın ev tekstilinde özellikle turizm sektörünün büyük ihtiyacı haline gelen otellerde kullanılacak olan tekstillerde yeni ve alternatif geliştirilirmiş teknik ev tekstili olarak kullanılacak olması çalışmanın en büyük beklentileri arasındadır. Ayrıca su tüketiminin en fazla olduğu sektörlerden biri olan tekstil sektöründe iki farklı özelliği tek bir aplikasyonla vermek çalışmanın diğer önemli beklentilerindendir. Bu amaçla SEM, FTIR-ATR, TGA gibi karakterizasyon testlerinde ajanların varlığının tespiti ve mekanizmaların işlenebilirliğinin tespit edilmesi ön görülürken aynı zamanda damlama testi gibi su iticilik testinden ve LOI ölçümü ile güç tutuşurluk performansında iyileşme görülmesi çalışmanın beklenen diğer sonuçları arasındadır.



Şekil 2. İşlem görmüş ve işlem görmemiş kumaşların TGA grafikleri

Anahtar Kelimeler: Tekstil, Bitim İşlemleri, Yanmazlık, Su İticilik, Multifonksiyonel

Kaynakça

1. Basyigit, Z. O., Kut, D., & Hauser, P. (2020). Development of multifunctional cotton fabric via chemical foam application method. Textile research journal, 90(9-10), 991-1001.
2. Başyiğit Ömeroğulları, Z. (2016). Köpük aplikasyonu ile selülozik esaslı tekstil materyaline fonksiyonellik kazandırılması.
3. Ömeroğulları, Z., & Dilek, K. U. T. (2012). Tekstilde güç tutuşurluk. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 17(1), 27-41.
4. Chang, S.C.; Slopek, R.P.; Condon, B.; Grunlan, J.C. Surface Coating for Flame-Retardant Behavior of Cotton Fabric Using a Continuous Layer-by-Layer Process. Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 3805–3812.
5. Vasiljevic, J.; Hadzic, S.; Jerman, I.; Cerne, L.; Tomsic, B.; Medved, J.; Godec, M.; Orel, B.; Simoncic, B. Study of flame-retardant finishing of cellulose fibres: Organic-inorganic hybrid versus conventional organophosphonate. Polym. Degrad. Stab. 2013, 98, 2602–2608.

6. Wang, S.; Sui, X.F.; Li, Y.Z.; Li, J.W.; Xu, H.; Zhong, Y.; Zhang, L.P.; Mao, Z.P. Durable flame retardant finishing of cotton fabrics with organosilicon functionalized cyclotriphosphazene. Polym. Degrad. Stab. 2016, 128, 22–28.

FARKLI ORANLARDA KULLANILAN YANMA GECİKTİRİCİ MALZEMELERİN ETİLEN PROPİLEN DİEN (EPDM) VE ETİLEN VİNİL ASETAT (EVM) ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Ezgi Erbek Comez [1,*] & Selda Öztürk [2]

[1] Ar-Ge Merkezi Haksan Otomotv
[2] Ar-Ge Haksan Otom. Mam. San. ve Tic. A.ş.
ezgierbekcomez@gmail.com

Özet

Kauçuk parçalar birçok sektörde fonksiyonel özellikleri ve üretim kolaylıklarından dolayı tercih edilen malzemelerdir. Kauçuk parçaların özellikleri birbirinden farklıdır. Her kauçuğun bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Bu yüzden değişik uygulama yollarına başvurulmaktadır. Bir tanesi kauçuğun dezavantajlarını azaltmak veya tamamen ortadan kaldırmak için polimerin karıştırılması veya polimerlere katkı maddesi ilavesi yapılmasıdır. Bu çalışmada Etilen Propilen Dien (EPDM) kauçuğunun zayıf yönlerinden yanma eğilimini azaltmak ve test yağlarına olan dayanımını arttırmak için Etilen Vinil Asetat (EVM) kopolimeri ile EPDM kauçuğu belirli oranlarda karıştırılmıştır. Bu karışımlara alev dayanıklılığını arttırmak için farklı miktarlarda Huntit ($Mg_3Ca(CO_3)_4$) ile Hidromanyezit ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2.4H_2O$) birleşimi (HMCC) eklenmiştir. Oluşan karışımların reolojik ölçümleri yapılmış, viskozite, sertlik, kopma mukavemeti, uzama, % modülüs, yoğunluk, kül tayini, yatayda yanma testi, aromatik sıvılarda şişme testi ve FTIR analizleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda EVM'nin EPDM ile karışması EPDM reçeteleri üzerinde viskoziteyi düşürücü etkisi olduğu bulunmuştur. Ayrıca karışım hamurlarının mekanik özelliklerinde kısmen iyileşme görülmüştür. Yatay düzlemde yapılan yanma testinde EVM'nin EPDM'e direkt katkısı gözlemlenmemiştir. Buna karşın reçete içeriğindeki HMCC miktarının artmasıyla yatay yanmaya karşı gösterilen direncin arttığı görülmüştür. Test sıvılarındaki şişme analizleri için IRM 901 ve IRM 903 yağları baz alınmıştır. Bu sıvılarda yapılan yaşlandırma sonrası şişme ölçümlerinde yağlara karşı dirençsiz olan EPDM kauçuğu üzerinde EVM'nin olumlu etkisi fark edilmiştir.

Problem Durumu

Kauçuklarda vulkanizasyonun keşfiyle kauçuk parçalar hayatımızda büyük öneme sahip hale gelmiştir. Bu durum farklı olayların gelişmesine de sebep olmuştur. Doğal olarak ağaçtan elde edilen kauçuğun yanında laboratuvar ortamında ihtiyaçlar doğrultusunda geliştirilen kauçuklar da hayatımıza girmiştir. Günümüzde otomotiv, beyaz eşya, inşaat gibi sektörlerde kauçuk malzemelerin kullanımı yaygın hale gelmiştir. Geniş bir sektör aralığında kullanılan bu kauçuklar farklı ihtiyaçlara göre farklı türlerde kullanılabilmektedir. Etilen Propilen Dien Monomer olarak adlandırılan EPDM kauçuğu da en çok kullanılan kauçuk tiplerindendir (Winspear, 1958). EPDM elastomerlerin ozon ve hava direnci, ısı direnci, düşük sıkıştırma seti, düşük sıcaklık esnekliği, yüksek kopma ve yırtılma mukavemeti, aşınma direnci gibi benzersiz özellikleri ve diğer kauçuklara kıyasla nispeten büyük miktarlarda dolgu maddesi

kabul etme yeteneği ve fiziksel özellikleri, bu elastomer için geniş bir uygulama yelpazesine fayda sağlamaktadır (Winspear, 1958). Ayrıca EPDM kauçuk alev altında yanma davranışı göstermesine karşın alev geciktirme özellikleri iyileştirilebilir düzeydedir (Kalle ve ark., 2007). Bununla birlikte EPDM kauçuğunun bazı dezavantajları da vardır. Bunların en başında yağ ve yakıtlara dayanımının düşük olmasıdır. EPDM elastomerlerinin moleküler yapısı, diğer polar olmayan hidrokarbonlarınkine benzerdir, dolayısıyla bu tür yağlara ve çözücülere karşı dirençleri genellikle "zayıf" olarak derecelendirilebilmektedir (Winspear, 1958). Sektörde kullanılan diğer bir polimer çeşidi de Etilen Vinil Asetat kopolimeridir (EVM). Etilen-Vinil Asetat elastomeri, etilen ve vinil asetatın bir kopolimeri olup kauçuğun özellikleri vinil asetat içeriğine bağlıdır. EVM yüksek ozon, ısı, ışık direnci, düşük aşınma özellikleri, son derecede iyi su ve yağ direnci, alevlenmeye karşı dayanıklılığı yüksek olan bir polimerdir. Buna karşın zayıf yırtılma direnci, düşük elastikiyeti vardır ve organik çözücülere karşı dayanımı zayıftır (Kalle ve ark., 2007). Bu yüzden tek başına kullanımı çok yaygın değildir. Bu çalışmada EPDM, EVM polimerleri ile 1:1 oranında karıştırılıp, bu karışıma farklı oranlarda HMCC dolgu malzemesi ilave edilmiştir. Oluşan kompozitlerin alev geciktirici, yağlarda şişme ve diğer mekanik özelliklerinin değişiminin incelenmesi amaçlanmıştır.

Yöntem

EPDM “EP”, EVM “EV” olarak kısaltılmıştır. Başlarındaki sayı phr miktarlarını vermekte 1, 2, 3 uzantıları reçete içeriğindeki HMCC miktarına göre adlandırılmıştır. Çalışmada EPDM 100 phr, EVM 100 phr ve EPDM/EVM polimer karışımları (50-50 phr) olarak çalışmalar yapılmıştır. Bu polimer grupları içerisine farklı oranlarda HMCC dolgusu katılmıştır. Karışımlarından testlerin yapılabilmesi için 2 ve 6 mm kalınlığında test plakaları 170°C 15 dk vulkanizasyon parametrelerinde üretilmiştir. Karışımların rheolojik ölçümleri 190°C 3dk olarak yapılmıştır. Viskoziteleri 1+4 100°C olarak yapılmıştır. Mekanik testlerden sertlik testi DIN ISO 7619-1’e göre yapılmıştır. Kopma mukavemeti, kopma anındaki uzama, %50 ve %100 modülüs testi DIN 53504 şartnamesine göre S2 dambıl numunesine göre yapılmıştır. Yoğunluk testi TS 2781 şartnamesine göre yapılmıştır. Karışımdaki inorganik madde miktarının tayini için TS 336 ISO 247 şartnamesine göre ısı kademeli kül fırınında 950°C 5 saat boyunca kül testi yapılmıştır . Yanma özelliklerini karşılaştırmak için yatay yanma testleri yapılmıştır. Yatay yanma için ASTM D635 şartnamesi baz alınmıştır . Şişme davranışlarını karşılaştırmak için ISO 1817 şartnamesine göre IRM 903 ve IRM 901 yağlarında 100°C’de 24 saat boyunca yaşlandırma yapılıp, sertlik değişimleri ve hacim değişimleri incelenmiştir. Yapısal analizler için FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) analizi yapılmıştır. FTIR analizi için ATR (Zayıflatılmış toplam yansıma) yöntemiyle ölçümler yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada reolojik ölçümler incelenirken EPDM ile EVM polimerleri ile yapılan hamurlar arasında farklar olduğu görülmüştür. Maximum ve minimum tork değerleri en yüksek 100 phr EPDM hamurlarında çıkmıştır. Ayrıca reçete içerisindeki HMCC miktarının artmasıyla tork değerleri de artmıştır. Pişme sürelerine bakıldığında en uzun pişme süresi 100 phr EVM hamurlarında görülmüştür. Hamurların viskozitelerine bakıldığında en yüksek viskozitenin 100 phr EPDM hamurlarında daha

sonra EPDM/EVM polimer karışım hamurlarında, en düşük 100 phr EVM hamurlarında olduğu görülmüştür. Reçete içerisinde HMCC miktarının artmasıyla viskozitede artış yaşanmıştır. Hamurların mekanik özellikleri incelendiğinde 100 phr EPDM ve EPDM/EVM polimer karışım hamurlarında sertlikler yüksek iken 100 phr EVM hamurlarında daha düşük sertliklere rastlanmıştır. Buna rağmen en yüksek kopma mukavemeti ve uzama değeri 100EV-1 reçetesinde görülmüştür. EPDM/EVM polimer karışımlarına bakıldığında EVM'nin EPDM polimerinin kopma mukavemeti ve uzama değerlerini iyileştirdiği görülmüştür. Bununla birlikte %50 ve %100 modülüs değerleri EPDM/EVM polimer karışımı hamurlarında genel anlamda yüksek çıkmıştır ve reçete içerisindeki HMCC miktarının arttırılmasıyla en yüksek modülüs değeri 50EP50EV-3 reçetesinde görülmüştür. Yoğunluk ve kül değerleri reçete içerisindeki HMCC miktarının artmasıyla artmıştır. Yanma davranışları incelendiğinde polimer değişikliği yatay yanma davranışlarında radikal bir etki yaratmadığı görülmüştür. Buna karşın reçete içeriğindeki HMCC miktarının arttırılmasıyla 100EP-3, 50EP50EV-3 ve 100EV-3 reçeteleri neredeyse yatay yanmada yanmaz duruma ulaşılmıştır. IRM 903 ve IRM 901 yağlarında hacimsel şişmelere bakıldığında EVM hamurlarının yağdan en az etkilenen grup olduğu görülmektedir. 100 phr EPDM hamurları için aynı yorumu yapmak zordur. 100 phr EPDM hamurları belirtilen yağların içerisinde yüksek oranda şişme göstermiştir. EPDM/EVM polimer karışım hamurlarına bakıldığında şişme davranışlarının 100 phr EPDM hamurlarına göre bariz bir şekilde iyileştiği görülmüştür. Reçete içerisindeki HMCC miktarının arttırılmasıyla hacimsel artış da azalmıştır. IRM 903 yağında yaşlandırma sonrası sertlikler farklılık göstermezken IRM 901 için 100 phr EVM hamurlarının sertlik değişimleri en uygun çıkmıştır. EPDM/EVM polimer karışım hamurları için ise iki polimer karışımı sertlik değişimi üzerinde olumlu bir etki yaratmamıştır. Özetle EPDM polimer içerisine EVM polimerinin eklenmesiyle uygun akış özelliklerinde, yüksek sertlik, kopma mukavemeti, uzama ve modülüs değerlerine sahip karışımlar elde edilebilmiştir. Ayrıca EPDM kauçuğun düşük yağ dayanımları EVM'nin eklenmesiyle kuvvetlendirilmiştir. Bununla birlikte hamurlara HMCC ilavesiyle hamurların yatay yanma davranışları iyileştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: EPDM, EVM, Huntit, Hidromanyezit, Polimer karışımları

Kaynakça

Atay H. Y., Novel eco-friendly flame retardant wood composites reinforced by huntite and hydromagnesite minerals.

Atay H. Y., Engin B., Use of glass fibers and glass spheres to improve mechanical properties of huntite and hydromagnesite reinforced flame retardant composites.

Baştürk E., Madakbaş S., Karadoğan B., Kahraman M. V., Preparation and thermal properties of polyethylene terephthalate/huntite–hydromagnesite composites.

Camlıbel N. O., Topcu H., Flame retardant cotton fabric modified with silica nanosols containing huntite–hydromagnesite grafted with GPTMS and VTES.

Chowdhury S. R., Sharma B. K., Mahanwar P., Sarma K. S., Vinyl acetate content and electron beam irradiation directed alteration of structure, morphology and associated properties of EVA/EPDM blends.

Coman A. E., Gabor A. R., Stoian S., Nıcolae C. A., Raditoiu V., Gifu I. C., Hubca G., New Formulations of Flame-retardant Flexible Polyvinylchloride Composites. Materiale Plastice

Kalle H., Minna P., Hanna-Mari T., Elastomeric Materials, Leonardo Da Vinci

Karakaya N., Farklı Dolgu Maddelerinin Termoplastik Elastomer Malzemenin Mekanik ve Fiziksel Özelliklerine Etkisi

Sarıbatur U. T., Kablo Endüstrisi için Aleve ve Yağa Karşı Dirençli Kauçuk Hamuru Geliştirilmesi

Song G., Ma S., Tang G., Yin Z., Wang X., Preparation and characterization of flame retardant formstable phase change materials composed by EPDM, paraffin and nano magnesium hydroxide

BOYA SANAYİNDE KULLANILAN FARKLI YAPILI ALKİD REÇİNELERİN, ALİFATİK VE AROMATİK SERTLEŞTİRİCİLERLE KÜRLENME SONRASI YAPI FONKSİYON İLİŞKİSİNİN ANALİZİ

Gülgizem Tuna [1,*] & Ece Özütatlı [2]

[1] Kimya Mühendisliği Akzonobel Kemipol A.ş.
[2] Ar-Ge Akzonobel Kemipol
tunagulgizem@gmail.com

Özet

Poliüretan kimyası, kaplama sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır ve -OH ile -NCO fonksiyonel gruplarının reaksiyonu ile üretan bağı oluşumuna dayanır. Bu kimyaya dayanan sistemler, poliüretan olarak adlandırılır. Polyester reçineler, bu kaplamalarda yaygın olarak kullanılan poliollerdendir. Alkid reçineler, yapısında yağ asidi bulunduran polyesterlerdir. Yapılarında bulundurulan poliol, yağ asidi, dibazik asit gibi bileşenlerin oranları ve tipleri değiştirilerek ihtiyaçları karşılayabilecek farklı modifikasyonlu alkid bağlayıcılar üretilebilir. Fazla sayıda modifikasyonunun mümkün olması sebebiyle, kullanılan alkidlerin özelliklerinin belirlenmesi, doğru seçimi, kullanımı adına büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, farklı bileşenlere sahip altı alkid reçinesi iki set halinde alifatik ve aromatik izosiyanatlı sertleştiricilerle kürlendirilerek, filmler üzerine mekanik dinamik özelliklerinin karekterizasyonu adına testler yapılacaktır. Tüm numunelerde molce NCO/OH oranı 1 olarak sabit tutulacaktır. Her numune için labaratuvarda jel kesri ve dinamik-mekanik analizleri yapılacaktır. Jel kesri sayesinde hesaplanan NCO/OH oranı, filmlerin kürlenmesi tamamlandıktan sonra kontrol edilecek ve teorikle karşılaştırılarak reaksiyonun ne kadar tamamlandığı belirlenecektir. Kuru filmlerin DMA ile mekanik özellikleri incelenecektir. Numuneler panellere uygulanarak kürlendirilecek ve panellere darbe testi, kimyasal direnç, çizilme direnci, konik bükme, derin çekme ve kuruma takibi testleri uygulanacaktır. Bu testler sonucunda elde edilen bulguların kullanılan alkid ve sertleştirici yapısının çapraz bağlanmış filmlerin yapı fonksiyon ilişkilerine etkisinin incelenmesi ve beklentiye doğru cevap vermesi adına kullanımını kolaylaştırmayı amaçlamıştır.

Problem Durumu

Boya sektöründe gelişmelerin ve teknolojinin artması sonucu nihai kullanım amacına uygun boya formülü tasarlamak daha önemli bir hale gelmiştir. Bu sebeple, sektörden beklentiyi karşılamak adına tasarımda kullanılan hammaddelerin, kuru boya filminin fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi hakkında bir öngörüde bulunabilmek, deney tasarımı sürecinde daha isabetli karar vermeyi sağlayarak sürecin verimli bir şekilde ilerlemesini sağlayacaktır. Alkid reçineler bir ve birden çok bileşenli sistemlerde kullanılabildiği ve birçok beklentiyi modifikasyonlarla karşılayabilir hale geldiği için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Alkid eldesi sırasında kullanılan yağ asidi, dibazik asit, poliol tipleri, elde edilen alkid reçinesinin özelliklerini de büyük ölçüde etkilemektedir. Örneğin, kullanılan yağ türü ve yağ uzunluğu alkid reçinenin kuruma hızını etki etmektedir. Ya da uzun yağlı

alkidlerde genellikle daha esnek yapılar elde edilirken zayıf kimyasal dayanımlar görülebilir [2]. Bu bahsedilen özellikler ilk bileşenle alakalı olsa da, ikinci bileşen olan izosiyanat yapısı da kürlenen filme oldukça etki eder. Örneğin, sertleştirici yapısında HDI kullanıldığında, TDI'a göre çok daha esnek bir yapı elde edildiği bilinmektedir [3]. Bu sebeplerle alkid-poliüretan sistemlerde hammaddelerin mekanik özelliklere etkisini gözlemlemek ve doğru modifikasyonlar geliştirebilmek adına farklı yapılarda iki bileşenin yapı fonksiyon ilişkileri detaylı olarak incelenmelidir.

Yöntem

Alkid bağlacıların yapısını anlamak ve mekanik dinamik özelliklerin analizinin yapılması adına test yöntemleri belirleyebilmek için literatür taraması yapılmıştır. Sertleştirici yapısının, çapraz bağlanmış film özelliklerine oldukça etki ettiği bilinmektedir [2]. Bu sebeple, hidroksil fonksiyonlu alkid reçine sistemlerinde sertleştirici etkisini anlayabilmek adına alifatik ve aromatik olarak iki izosiyanat tipi seçilmiştir. Mekanik testlerin yapılabilmesi için, poliol ve izosiyanat bileşenler karıştırılarak panellere uygulanmış, çapraz bağ yapmış kuru filmleri oluşturulmuştur ve bu kuru filmlerin karekterizasyonu çalışılacaktır. DMA, jel kesri ve bunları desteklemek adına kürlendirilmiş panellere boya sektöründe kullanılan mekanik testler yapılacaktır. Dinamik-Mekanik analizde (DMA) numuneye farklı salınımlarla, farklı sıcaklıklarda kuvvet uygulanarak, malzemenin tepkisi ölçülür ve viskoelastik aralıkta çalışılarak, sayısal değerler kaydedilir. Kayıp ve depolama modülüsleri ölçülerek malzemenin vizkoelastik özellikleri sayısal olarak raporlanır [4]. Ayrıca camsı geçiş sıcaklığı (Tg), çapraz bağlar arası molekül ağırlığı (Mc), damping factor (tandelta) DMA sayesinde elde edilen verilerdir. Elde edilen bu verilere göre numunelerin mekanik-dinamik özellikleri karşılaştırılacaktır ve kullanım alanlarına uygun tasarımlar kolaylaşacaktır.

Kuru filmlere boya sektöründe yaygın olarak uygulanan çizilme direnci, konik bükme, derin çekme, darbe testi, sertlik testi gibi mekanik testler ve kimyasal direnç testleri uygulanacaktır. Reçinelerin yapısal özellikleri testlerle elde edilen verilerle birlikte yorumlanarak yapı fonksiyon ilişkisi kurulacak ve kullanım alanlarına göre uygun tasarımlar yapılmasını sağlayacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Literatürde alifatik malzemelerin yapıları sebebiyle aromatiklerden daha esnek bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir [5]. Bu sebeple alifatik izosiyanatla çapraz bağlanan filmlerden genel olarak daha esnek bir yapı beklenmektedir.

Kullanılan sertleştiriciler yapısında TDI (Toluene Diisocynate) adduct ve HDI (Hexamethylene Diisocyanate) biuret içermektedir. HDI alifatik ve lineer bir yapıya sahipken TDI aromatic yapıdadır. Bu bahsedilen sebeplerle, testler sonucunda alifatik yapıdaki HDI içeren sertleştiricilerle çapraz bağlanan filmlerin daha esnek bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Aromatik yapıdaki TDI sertleştirici ile kürlenen filmlerde ise daha sert bir yapı gözlenmiş ve sertlik testlerinde daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Alifatik sertleştirici ile kürlendirilen numuneler ise esnek yapıları sayesinde derin çekme, darbe testlerinde düşük sonuçlar göstermiş ve depolama (elastik-Young) modülüsleri yüksek sonuçlar vermiştir [6].

Numunelerde, teorik NCO/OH eşleşme oranı 1 olarak hesaplanmış, numuneler ona göre uygulanmıştır. Çapraz bağlanma sonrası testleri yapılan numunelerde bu oranın ne kadarının gerçekleştiği jel kesri ile belirlenmiştir. Yapılan jel kesri testlerine göre birinci set içinde en yüksek oran %91,05, ikinci set içinde ise %93,97 olarak tespit edilmiştir. Bu oranın düşük kalması, tutmadığı ve eşleşmeyen fazla NCO ve OH moleküllerinin olduğu anlamına gelir. Eşleşmeyen NCO hava nemiyle tepkimeye girerek üre oluşturmuş ve kürlenmiş filmde daha kırılgan bir yapıya sebep olmuş olabilir. Eğer eşleşmemiş OH molekülü kalmış ise daha küçük moleküller oluşarak plastifier gibi davranabilirler. Eşleşmeler yüksek seviyede olsa bile reçinelerin fonksiyonalitesi farklı olduğu için reçinelerin çapraz yoğunluğu alkidlere göre farklılık göstermiştir. Bu durum için ise çapraz bağlar arası molekül ağırlığı ölçümü yapılarak çapraz bağların DMA sonucu elde edilen Mc değeri incelenmiştir. İki set için de TOFA yağlı alkid reçinesi en yüksek Mc değerini vermis ve çapraz bağ yoğunluğunun en yüksek olduğu reçine olarak belirlenmiştir.

Kuruma hızı için, daha büyük moleküler ağırlığa sahip alkid reçinelerin filmlerinin fiziksel kurumasının daha hızlı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi aynı izosiyanat kullanılması durumunda, alkidlerin molekül ağırlığı ve fonksiyoneliteleri önemli etkisidir. Fonksiyonelitenin yüksek olması hızlı kurumayı sağlamaktadır ancak fiziksel kuruma ne kadar hızlıysa filmin mobilitesi o kadar hızlı azalacak ve eşleşmemiş fonksiyonel grupların birbirine ulaşması zorlaşacaktır; bu durumda kimyasal kurumanın daha geç olması beklenmektedir [2].

Sonuç olarak, aromatik sertleştiriciler ile çapraz bağlanan alkid filmler daha sert, daha hızlı kuruyan filmler verirken, alifatik sertleştirici ile kürlendirilen filmler daha esnek ve yavaş kuruyan filmler vermiştir. Setler içerisinde ise, alkid reçinelerin oluşturduğu çapraz bağ yoğunluğu, fonksiyonaliteleri gibi farklılıkları, filmin kimyasal direnç ve mekanik özelliklerine etki etmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dinamik-Mekanik Analiz, Alkid Reçineler, Alkid Reçine Karakterizasyonu, Poliüretan Sistem, Alifatik ve Aromatik İzosiyanatlar

Kaynakça

[1] Assanvo, E.F. *et al.* (2015) "Synthesis, characterization, and performance characteristics of Alkyd resins based on Ricinodendron heudelotii oil and their blending with epoxy resins," *Industrial Crops and Products*, 65, pp. 293–302. Available at: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.049.

[2] Wicks, Z.W., Jones, F.N. and Pappas, S.P. (1994) Organic coatings: Science and technology. New York: Wiley.

[3] Gagné, S. et al. (2005) "Quantitative determination of Hexamethylene Diisocyanate (HDI), 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) and 2,6-toluene diisocyanate (2,6-TDI) monomers at PPT levels in air by alkaline adduct coordination ionspray tandem mass spectrometry," J. Environ. Monit., 7(2), pp. 145–150. Available at: https://doi.org/10.1039/b412078g.

[4] Barszczewska-Rybarek IM, Korytkowska-Wałach A, Kurcok M, Chladek G, Kasperski J. DMA analysis of the structure of crosslinked poly(methyl methacrylate)s. Acta Bioeng Biomech. 2017;19(1):47-53. PMID: 28552918.

[5] Knospe, P. *et al.* (2022) "Impact of enzymatically synthesized aliphatic–aromatic polyesters with increased hydroxyl group content on coating properties," *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(6), pp. 1799–1808. Available at: https://doi.org/10.1007/s11998-022-00651-9.

[6] Littell, J.D. *et al.* (2008) "Measurement of epoxy resin tension, compression, and shear stress–strain curves over a wide range of strain rates using small test specimens," *Journal of Aerospace Engineering*, 21(3), pp. 162–173. Available at: https://doi.org/10.1061/(asce)0893-1321(2008)21:3(162).

YAKIT TANKLARI İÇİN GELİŞMİŞ SIZINTI TESPİT MODELİ

Ayşe Nur Dalman [1] & Murat Oluş Özbek [2,*]

[1] Kimya Mühendisliği Yeditepe Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Gebze Teknik Üniversitesi
olus.ozbek@gtu.edu.tr

Özet

Akaryakıt istasyonlarında sıvı yakıtların depolandığı yeraltı tanklarında meydana gelen sızıntı ve taşma gibi kaçaklar su kaynaklarını kirletmekle beraber yanma ve patlama riski getirmektedir. Bu nedenle başarılı bir envanter yönetimi sızıntı tespiti için de gereklidir. Yeraltı tankında bulunan sıvı miktarı sıvı yüksekliğini ölçen otomatik sistemler ile belirlenmektedir. Ancak zaman içerisinde tankta oluşan eğilme, bükülme, yatma gibi deformasyonlar ölçülen sıvı yüksekliğine karşılık gelen sıvı hacminin hesaplanmasında hatalara sebep olmaktadır. Varyans olarak adlandırılan bu hacim farkı stokta yer alan akaryakıt miktarının doğru bir biçimde belirlenmesini zorlaştırmakta ve olası sızıntıların tespitini engellemektedir. Varyansın ortadan kaldırılması ve tankların yeniden kalibrasyonu için yüksek maliyet gerektiren ve pratik olmayan teknikler mevcuttur. Ancak bu çalışmada akaryakıt istasyonlarında sıvı yakıtların depolanması için kullanılan yuvarlak başlıklı (bombeli) yer altı tanklarında oluşabilecek deformasyonlar ve bu deformasyonlar ile oluşan hatalı sıvı ölçümlerinin düşük maliyetli düzeltilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda söz konusu yeraltı tank modelleri oluşturulmuş ve olası deformasyonlar modellere değişken olarak eklenmiştir. Akaryakıt istasyonlarından toplanmış gerçek veriler kullanılarak yapılan testler de modellerin olası tank deformasyonlarını başarılı bir şekilde tahmin ederek gerekli sıvı hacmi düzeltmelerini başarılı bir şekilde yaptığı görülmüştür. Tank deformasyonuna bağlı olarak varyansta %81 ila %91 oranında iyileşme sağlanmıştır.

Problem Durumu

Yer altı tanklarında depolanan sıvı yakıtların güvenli bir şekilde saklanması ve yönetimi [1] sızıntı ve kaçakların önlenmesini gerektirmektedir. Bu nedenle yer altı saklama sistemleri (depolama tank ve bağlı boru hatları) yönetmeliklerde belirlenen koşulları sağlamalıdır [2-5]. Aksi taktirde sızıntı, dökülme ve taşmadan kaynaklı salınımlar çevre için tehdit oluşturmaktadır [6,7].

Etkili bir sıvı stok yönetimi (SSY) [6,8] envanter takibi için olduğu kadar sızıntı tespiti için de önemlidir. Yeraltı tanklarında bulunan yakıtın denetim ve ölçümü genellikle sıvı yüksekliğini ölçen otomatik bir sonda [9,10] ve sıvı yüksekliği sinyalini tank kalibrasyon tablosunu kullanarak sıvı hacmine dönüştüren tank seviyesi sensörü ile yapılmaktadır. İdeal koşullarda ölçülen ve tank içinde (gerçekte) olan sıvı miktarları arasında fark olmamalıdır. Ancak, ölçülen ve gerçekte olan sıvı miktarlı arasında fark oluştuğunda, bu fark varyans terimi ile ifade edilir. Varyans oluşum için iki neden vardır. Gerçek varyans sızıntı, sıcaklık ve buharlaşmaya bağlı gerçek hacim farklarını gösterir. İkinci neden ise yanlış ölçüm ya da yanlış yükseklik-hacim dönüşümlerinden kaynaklı görünen (yapay) varyanstır. Gerçek varyans olası bir sızıntıyı gösterirken yapay varyans bu sızıntının üzerini örtmektedir.

Pratikte ölçülen sıvı yüksekliğini hacme dönüştürürken oluşan hatalar yapay varyansın ana kaynağıdır. Bu yanlış dönüşümlerin altındaki nedenler arasında yanlış raporlanan tank ölçüleri, zaman içerisinde oluşan bükülme, ezilme veya tankın yana yatması en sık karşılaşılan sorunlardır. Erişim zorluğu nedeni ile yeraltı tanklarında bu sıkıntıların düzeltilmesi zordur ve masraflı teknikler gerektirmektedir [11-16]. Tank kalibrasyonları için tank geometrisini [11, 17-19], sonda pozisyonunu [17] ve tank eğilimini [11,17-20] ele alan çalışmalar olsa da bu yaklaşımlarda varyansa sebep olan nedenler ya da bu hataların düzeltilmesi üzerinde durulmamıştır.

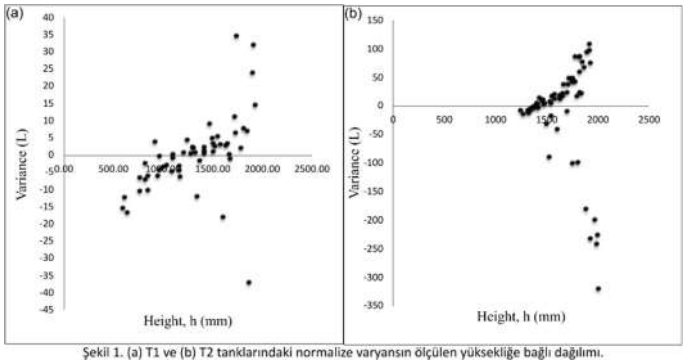
Yöntem

Bu çalışmada yapay varyansın giderilebilmesi için sıvı yüksekliğinin sıvı hacmine dönüştürülmesinde karşılaşılan problemlerin düzeltilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda bombeli yer altı tankları için tank boyutlarına ek olarak olası tank deformasyonlarının ve sıcaklığın da parametre olarak dahil edildiği temel kütle korunum modelleri oluşturulmuştur. Yapay varyansa sebep olan yükseklik-hacim düzeltmeleri tekdüze ve bölgesel olarak iki kategoride ele alınmıştır. Tekdüze düzeltme gereken deformasyonlar yanlış tank ölçülerinden kaynaklı kalibrasyon hatası ve tankın eksenlerinde yatması olarak ele alınmıştır. Bölgesel düzeltme gereken hatalar ise tankın ezilmesi ya da katlanması sonucu oluşan deformasyonlar şeklinde alınmıştır.

Varyans tespiti için depo dolumunda kullanılan ve rafinerinden gelen akaryakıtın 15 C'de raporlanmış fatura hacmi ve pompa satışlarında raporlanan akaryakıt miktarları hatasız girdi ve çıktı olarak kabul edilmiştir. Bu girdi ve çıktılar arasındaki fark, sıcaklık etkisini de göz önünde bulundurarak, gerçek sıvı hacmi olarak alınmıştır. Öte yandan, sondadan gelen yükseklik bilgisinin dönüştürülmesi ile elde edilen sıvı hacmi de ölçülen sıvı hacmi olarak alınmıştır. Gerçek ve ölçülen sıvı hacimleri arasındaki fark, yani varyans, tespit edildikten sonra oluşan hatanın lokal ya da tekdüze davranış yapısı tespit edilmiştir. Akabinde geliştirilen modeller ile hatanın ve hatayı oluşturan deformasyonun kaynağı belirlenmiş ve gerekli düzetmeler uygulanmıştır. Söz konusu modeller ve sonuç analizleri MATLAB yazlımı kullanılarak yapılmıştır.

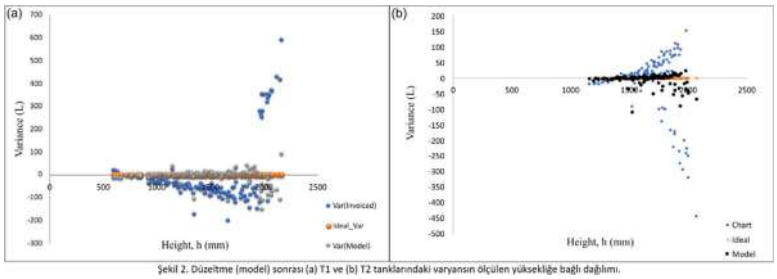
Beklenen/Geçici Sonuçlar

İlk aşamada modellerde ele alınan parametrelerin (tank çapı, tank uzunluğu, başlık derinliği, sonda pozisyonu, radyal ve düz eksendeki yatma açıları) varyansı nasıl etkilediği incelenmiştir. Bunların arasında tank çapı, tank uzunluğu ve başlık derinliği +/- 10 cm, sonda pozisyonu +/- 20 cm aralıklarında incelenmiş ve küçük varyanslara sebep oldukları gözlemlenmiştir. Benzeri şekilde tankın radyal açıda +/-5 derece yatması küçük varyanslara sebep olmuştur. Öte yandan, tankın ekseni üzerinde +/-5 derece yatması incelendiğinde en büyük varyans oluşumuna bu deformasyonun etki ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 1. (a) T1 ve (b) T2 tanklarındaki normalize varyansın ölçülen yüksekliğe bağlı dağılımı.

İkinci aşamada akaryakıt istasyonlarında toplanan gerçek veriler ve bu verilerde bulunan varyans değerleri geliştiren modeller ile incelenmiştir. Şekil 1.a'da görüleceği gibi T1 olarak isimlendirilen tank için varyans sıvı yüksekliğine bağlı olarak +20L ila -200L arasında değişmekte ve genel olarak lineer bir davranış göstermektedir. Bu da söz konusu hatanın lokal bir etkiden ziyade tüm tankı etkileyen tekdüze bir değişim olduğunu göstermektedir. Bu veri ikiye bölünerek ilk yarısı geliştirilen modeller ile incelendiğinde parametrelerin ideal değerlerinden sapmaları tespit edilmiştir. Bu tank için bildirilen orijinal ve analiz sonucunda belirlenen yeni (düzeltilmiş) tank parametreleri Tablo 1'da verilmiştir. Düzeltilen tank parametreleri ile veri setinin ikinci yarısı test edildiğinde (Şekil 2) varyansta %81.3'lük bir azalma meydana gelmiştir. Aynı analiz farklı bir akaryakıt istasyonunda bulunan ve T2 olarak adlandırılın yakıt tankı için yapılmış ve bu tankta da varyansta %81.1'lik azalma elde edilmiştir.



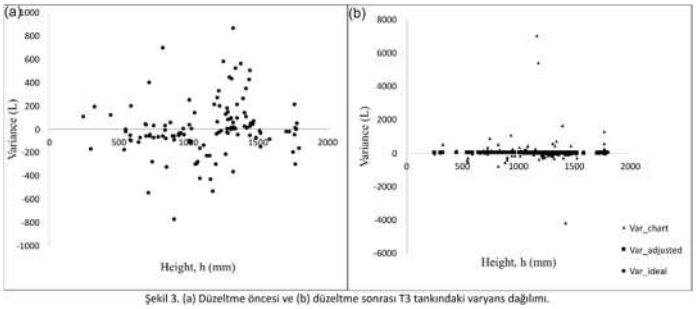
Şekil 2. Düzeltme (model) sonrası (a) T1 ve (b) T2 tanklarındaki varyansın ölçülen yüksekliğe bağlı dağılımı.

Tablo 1. Üretici tarafından sağlanan ve düzeltme sonucu belirlenen tank ölçüleri.

Parametre	Üretici Tank Ölçüleri		Düzeltilmiş Tank Ölçüleri		Fark (%)	
	T1	T2	T1	T2	T1	T2
R (mm)	1250	1240	1245	1220	5 (0.4%)	20 (1.61%)
L (mm)	6000	6000	5990	5990	10 (0.17%)	10 (0.17%)
M (mm)	600	700	840	600	240 (40%)	100 (14.3%)
H (mm)	350	400	340	400	10 (2.86%)	0
Alfa (derece)	0	0	3.75	0.95	3.75	0.95
Beta (derece)	0	0	18.00	3.00	18	3.00
Kapasite (L)	30000[a]	30000[b]	30675.00	30340.00	1068 (3.36%)	1219 (3.86%)

Rapor edilmiş kapasite 30000 L olmasına rağmen hacim (a) 31,743 L ve (b) 31,559 L olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3a'da gösterilen veri T3 olarak adlandırılmış yakıt tankına aittir. Görüldüğü gibi bu yakıt tankına ait veriler önceki tanklarda olduğu gibi düzgün değişen (tekdüze) bir varyans göstermemektedir. Ayrıca bu tank özellikle +800L ila -800L arasında çok büyük varyans göstermektedir. Bu olgunun olası nedeni tankın birden fazla bölgesinde meydana gelmiş olan bükülme veya katlanma gibi bölgesel deformasyonlardır. Ancak yeraltında bulunan bu tankın incelenerek sorunların belirlenmesi mümkün değildir. Bunun gibi bölgesel deformasyonlardan kaynaklı varyansın düzeltilmesi için geliştirilen algoritma kullanılarak varyans %97.7 oranında azaltılmıştır (Şekil 3b).



Şekil 3. (a) Düzeltme öncesi ve (b) düzeltme sonrası T3 tankındaki varyans dağılımı.

İncelenmiş olan veriler için kullanılan modeller varyansı %81.1 ila %97.7 oranında azaltmış ve geliştirilen tekniğin başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Yakıt istasyonu, yakıt tankı, sızıntı tespiti

Kaynakça

1. A Guide for Service Station Operators under the Work Health and Safety Act. 2016
2. Energy Regulatory Commission (ERC), 2016.
3. Environmental Protection Agency (EPA), Musts for USTs: 2015
4. EPA, Learn About Underground Storage Tanks (USTs). 2017
5. TORA Training: Fuel Service Stations Technical Safety. 2016.
6. Health and Safety Authority, Wetstock Reconciliation at Fuel Storage Facilities 2013.
7. AFC International Inc. Combustibles. Gas Detection & Air Monitoring Specialists. 2010
8. West Yorkshire Fire and Rescue Service, Petrol Stations: Wetstock Control. 2014.
9. Veeder-Root, TLS Magnetostrictive Technology. 2009.
10. Gilbarco Veeder-Root, Fuel Management Services (FMS): SIR Environmental. US 2015.
11. Li C et al., https://doi.org/10.1155/2013/923036
12. Khaisongkram W, Banjerdpongchai D. A, https://doi.org/10.1109/CCA.2004.1387590
13. Knyva V, Knyva M. New Method for Calibration of Horizontal Fuel Tanks. 2012
14. Wang J etal., AppMechMat 2013
15. Mensura 3D Laser Scan Mensura Tech.; 2013
16. CalibeX 3D Laser Calibration. Asis Otomation 2017
17. Nosach VV. https://link.springer.com/article/10.1023/A:1007603409659
18. Xie W et al., Open Journal of Optimization. 2012;Vol.01No.02:5.
19. Li Y, Yang A, Wang X. Research on Horizontal Tank Position Identification and Capacity Indicator Calibration. Applied Mechanics and Materials 2014; 443:[662-7 pp.].
20. Zhipeng Y, Shengshuang C. Deformation Identification and Tank Capacity Table Calibration of the Storage Tank Applied Mechanics and Materials 2012; 184-185:[110-3 pp.].

ÇEŞİTLİ ELYAFLARDAN ELDE EDİLEN KEÇE KOMPOZİSYONLARI ARASINDAN OPTİMUM OLANIN BÜTÜNLEŞİK AHP VE TOPSIS METODUYLA BELİRLENMESİ

Bilge Öztürk [1,*], Murat Kağan Vatansevdi [2] & Merve Çalışkan Akduman [3]

[1] Kimya Mühendisliği Erkurt Holding A.ş. / Formfleks A.ş.
[2] Endüstri Mühendisliği Formfleks Inc.
[3] Kimya Mühendisliği Erkurt Holding-Formfleks
bilge.ozturk@ff-rd.com

Özet

Otomotiv sektöründe titreşim ve ses sönümleme malzemesi olarak kullanılan NVH (Noise, Vibration and Harshness) parçaların geliştirilmesi sektörde talep arz eden bir durumdur. Literatür incelendiğinde teknik tekstil grubunda bulunan keçe NVH parçalarda özellikle kabin içi ve motor kısımlarında sıklıkla kullanılan bir malzeme olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada şirketimizde seri üretimde kullanılan lif türlerinin farklı kombinasyonları denenerek bir kompozit keçe üretimi yapılması hedeflenmiştir. Bu bağlamda 3 farklı (jüt lifi, pamuk lifi, kot lifi) kullanılmıştır.Liflerin bir araya gelmiş halin elyaf adı verilirken elyafın işlenmiş hali keçe olarak adlandırılır. Farklı yüzdelerde karıştırılan liflerin formlanabilirliğini kolaylaştırmak amacı ile fenolik reçine kullanılmıştır. Prototip üretimi yapılan keçelere otomotiv sektörü isterlerinden olan empedans tüpü testi ve koku testi uygulanmıştır. Formlanabilirlik görsel olarak incelenmiştir. Optimum kompozit karışımı tespit etmek amacıyla endüstri mühendisliği ve kimya mühendisliği bakış açılarının entegre değerlendirmesi kullanılmış olup, birer çok kriterli karar verme metodu olan AHP (Analytic Hierarchy Process) ve TOPSIS (*Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution)* optimum kompozisyonun seçilmesinde kullanılmıştır.

Problem Durumu

NVH (Noise, Vibration and Harshness) araç içinde gürültü ve titreşimi engellemk için kullanılan otomotiv sektörü terimidir.Yoldan (kaynak) gelen sesi ikinci ortama (araç içi) aktaramayan NVH parçaları üretimi oldukça kolay fakat bir o kadarda isteri fazla olan bir prosestir.Parçalardan aynı zamanda araç içi seslerin kişi tarafından minimum seviyede duyulmasını sağlamaları talep edilir. Bu, sesin absorpsiyonu veya iletilmesi ile sağlanır. Teknik tekstil ürünlerinden biri olan keçe bu nedenle sektörde sıklıkla kullanılmaktadır. Keçe, elyafın işlenmiş halidir. Günümüzde kompozit keçe üretimi giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Bunun en önemli nedenlerinden biri maliyettir. Diğeri ise düzensiz bir yapıda sesin daha iyi emilmesidir.Keçe bu durumu sağlayabilen ender malzemelerden biridir.Farklı lif yapılarının farklı denye boyutları sayesinde bu durum sağlanır.Malzemede boşluklu yapının oluşumu ses yutum özelliğinde artışa sebep olur bu durumu yakalamak oldukça zordur. Atıklarında değerlendirildiği bu süreçler sayesinde, atık oranını düşürme ve atıkları ürüne

dönüştürme imkanları her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle çalışmada yeni bir kompoze keçe geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada 6 farklı ürün geliştirilerek lif kombinasyonlarına göre akustik performans gözlemlenmiştir. Takviye malzemesi olarak farklı gramajlarda pamuk, kot ve jüt lifleri seçilmiştir. Matris malzemesi olarak fenolik reçine kullanılmıştır. Farklı oranlarda karışımları hesaplanan keçelerin akustik, şekillendirilebilirlik ve koku performansları incelenmiştir.Numuneler laboratuvar ölçekli harma-hallaç makinesinde, prototip atölyesinde hazırlanmıştır. 6 farklı keçe üretilmiştir.3 keçe iki farklı lif türünün karıştırılmasından diğer 3 keçe ise 3 farklı lif türünün kompozisyonundan oluşmaktadır.Üretilen keçeler %70 lif ve %30 reçine içermektedir. Yöntem harman hallaç prosesi, şekillendirme ve test parçalarından oluşmaktadır. Bu parçalara ek olarak optimum kompozit keçeyi belirlemek için AHP ve TOPSIS kullanılmış en optimum sonuçlar elde edilmiştir. Hammadde maliyetine göre maliyet analizleri derlenmiştir. Daha sonra maliyet analizi sonuçları TOPSIS yönteminde kullanılmak üzere Saaty skalasına uyarlanmış ve skorlama olarak paylaşılmıştır. Empedans tüpü kullanılarak gerçekleştirilen ses absorpsiyon katsayısı ölçüm sonuçları incelenmiştir. Keçelerin şekillenebilirlik ölçümü sübjektif bir yöntemle yapılmıştır. odor testi VDA-270 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu veriler, optimum keçeyi seçmek için entegre AHP ve TOPSIS yöntemini gerçekleştirmek üzere Saaty ölçeğine uyarlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Dünya da ve Türkiye de keçe ve NVH pazarına katkı sağlayacak olan bu çalışma kimya mühendisliği,endüstri mühendisliği ve biyomühendislik bakış açılarının inovatif bir ürüne dönüştürülmesiyle oluşturulmuştur.Otomotiv sektörünün isterlerinden biri olan formlanabilirlik keçelerde incelenmiştir.Jüt oranının yüksek olmasının şekillendirilebilirlik açısından daha iyi olduğu görülmüştür. Jütün doğal yapısı sebebiyle diğer elyaflara göre daha rijit bir iskelete sahiptir. Bu, keçenin daha doygun bir durumda durmasını sağlar. Ancak üçlü kompozitlerde jüt oranı yüksek olan numunede liflerin kimyasal yapısından dolayı uyumsuzluk gözlenmiştir. Keçelerde bir diğer gereklilik de koku testidir. Bu test, araçtaki kokuyu en aza indirmeyi amaçlar.Keçelerin doğal ürünlerden üretilmesi sebebiyle malzemelerde ortam şartları kaynaklı küflenmeler gözlenebilmektedir.Küfü önlemek amacı farklı ajanlar denenecek olup bu çalışmaların sonucu literatür ile paylaşılacaktır. Numuneler kendi aralarında karşılaştırıldığında, jüt lif içeriği yüksek olan numunelerde koku daha fazla fark edilmiştir.Bunun sebebi lif *Corchorus genus* türünden elde edilmesidir.NVH kapsamında üretilen numuneler için talep edilen empedans tüpü testinde pamuk oranı yüksek olan numune 5 diğer numunelere göre hem düşük hem de yüksek frekans oranlarında iyi sonuç vermiştir.Malzemelenin konulacağı konuma göre frekans değeri isterleri değişmektedir.Müşterinin talebine göre uyarlanabilir olan bu durum üretilen keçeler için geçerlidir.Tüm testler sonucunda AHP ve TOPSIS yöntemleri kullanılarak optimum keçe kompozisyonu belirlenmiştir. Tüm kriterlerin birleşimi göz önünde bulundurularak 5 numaralı numunenin (%20 jüt + %20 kot + %30 pamuk) en uygun keçe olduğuna karar verilmiştir.Bu çalışmanın ilerleyen aşamalarında keçelere biyobozunurluk ve kompostlanabilirlik

testi uygulanacak olup ürünlerde yeşil teknolojiye geçişin sağlanması amaçlanmaktadır. Elde edilen sonuçlar farklı bir çalışmanın bildirinin içerisinde paylaşılacaktır. Üretilen parçalar NVH sektörü isterlerini karşılamaktadır. Yeni bir ürün olan bu keçeler hem otomotiv sektörüne hem de literatür büyük katkılar vaat etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kompozit keçe, elyaf, NVH, AHP, TOPSIS

Kaynakça

1. Paul, High Performance Technical Textiles, Wiley-Blackwell, 2019.

2. M. Islam, "Agronomic Crops, Advanced *Production Technology and Processing of Jute",* pp. 387-440, 28 November 2019

3. A. Badri, S. Nadeau ve A. bodossou, "A New Practical Approach to Risk Management for Underground Mining Project in Quebec," *Journal of Loss Prevention in the Process Industry,* pp. 1145-1158, 2013.

4. Z. Sinuay-Stern, A. Mehrez, A. Tal ve S. Shemuel, "*The Location of A Hospital In The Case Of The Negev A Rural*," *Locarion Science,* pp. 255-266, 1995.

5. E. Albayrak, "Using Analytic Hierarchy Process (AHP) to Improve Human Performance: An Application of Multi Criteria Decision Making Problem", *Journal of Intelligent Manufacturing,* pp. 491-503, 2004.

6. E. H. Özder ve T. Eren, "Çok Ölçütlü Karar Verme Yöntemi ve Hedef Programlama Teknikleri ile Tedarikçi Seçimi," *Bilim ve Teknoloji Dergisi,* pp. 196-207, 2016.

7. Ü. H. Özden, Türkiye'deki Mevduat Bankalarının Performansları Çok Kriterli Karar Verme Yöntemleri ile Analiz, Ankara: Detay Yayıncılık, 2009.

8. C. E. Good, Glean, J. A. Judge, T. J. Ryan, N. B. Bull and D. Turo, "A design of an impedance tube for teaching acoustic material properties and laboratory techniques," in *Proceedings of Meetings on Acoustics*, Montreal, 2013.

ÇEŞİTLİ ELYAFLARDAN ELDE EDİLEN KEÇE KOMPOZİSYONLARI ARASINDAN OPTİMUM OLANIN BÜTÜNLEŞİK AHP VE TOPSIS METODUYLA BELİRLENMESİ

Bilge Öztürk [1,*], Murat Kağan Vatansevdi [2] & Merve Çalışkan Akduman [3]

[1] Kimya Mühendisliği Erkurt Holding A.ş. / Formfleks A.ş.
[2] Endüstri Mühendisliği Formfleks Inc.
[3] Kimya Mühendisliği Erkurt Holding-Formfleks
bilge.ozturk@ff-rd.com

Özet

Otomotiv sektöründe titreşim ve ses sönümleme malzemesi olarak kullanılan NVH (Noise, Vibration and Harshness) parçaların geliştirilmesi sektörde talep arz eden bir durumdur. Literatür incelendiğinde teknik tekstil grubunda bulunan keçe NVH parçalarda özellikle kabin içi ve motor kısımlarında sıklıkla kullanılan bir malzeme olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada şirketimizde seri üretimde kullanılan lif türlerinin farklı kombinasyonları denenerek bir kompozit keçe üretimi yapılması hedeflenmiştir. Bu bağlamda 3 farklı (jüt lifi, pamuk lifi, kot lifi) kullanılmıştır. Liflerin bir araya gelmiş halin elyaf adı verilirken elyafın işlenmiş hali keçe olarak adlandırılır. Farklı yüzdelerde karıştırılan liflerin formlanabilirliğini kolaylaştırmak amacı ile fenolik reçine kullanılmıştır. Prototip üretimi yapılan keçelere otomotiv sektörü isterlerinden olan empedans tüpü testi ve koku testi uygulanmıştır. Formlanabilirlik görsel olarak incelenmiştir. Optimum kompozit karışımı tespit etmek amacıyla endüstri mühendisliği ve kimya mühendisliği bakış açılarının entegre değerlendirmesi kullanılmış olup, birer çok kriterli karar verme metodu olan AHP (Analytic Hierarchy Process) ve TOPSIS (*Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution)* optimum kompozisyonun seçilmesinde kullanılmıştır.

Problem Durumu

NVH (Noise, Vibration and Harshness) araç içinde gürültü ve titreşimi engellemk için kullanılan otomotiv sektörü terimidir. Yoldan (kaynak) gelen sesi ikinci ortama (araç içi) aktaramayan NVH parçaları üretimi oldukça kolay fakat bir o kadarda isteri fazla olan bir prosestir. Parçalardan aynı zamanda araç içi seslerin kişi tarafından minimum seviyede duyulmasını sağlamaları talep edilir. Bu, sesin absorpsiyonu veya iletilmesi ile sağlanır. Teknik tekstil ürünlerinden biri olan keçe bu nedenle sektörde sıklıkla kullanılmaktadır. Keçe, elyafın işlenmiş halidir. Günümüzde kompozit keçe üretimi giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Bunun en önemli nedenlerinden biri maliyettir. Diğeri ise düzensiz bir yapıda sesin daha iyi emilmesidir. Keçe bu durumu sağlayabilen ender malzemelerden biridir. Farklı lif yapılarının farklı denye boyutları sayesinde bu durum sağlanır. Malzemede boşluklu yapının oluşumu ses yutum özelliğinde artışa sebep olur bu durumu yakalamak oldukça zordur. Atıklarında değerlendirildiği bu süreçler sayesinde, atık oranını düşürme ve atıkları ürüne

dönüştürme imkânları her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle çalışmada yeni bir kompoze keçe geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada 6 farklı ürün geliştirilerek lif kombinasyonlarına göre akustik performans gözlemlenmiştir. Takviye malzemesi olarak farklı gramajlarda pamuk, kot ve jüt lifleri seçilmiştir. Matris malzemesi olarak fenolik reçine kullanılmıştır. Farklı oranlarda karışımları hesaplanan keçelerin akustik, şekillendirile bilirlik ve koku performansları incelenmiştir. Numuneler laboratuvar ölçekli harman-hallaç makinesinde, prototip atölyesinde hazırlanmıştır. 6 farklı keçe üretilmiştir.3 keçe iki farklı lif türünün karıştırılmasından diğer 3 keçe ise 3 farklı lif türünün kompozisyonundan oluşmaktadır. Üretilen keçeler %70 lif ve %30 reçine içermektedir. Yöntem harman hallaç prosesi, şekillendirme ve test parçalarından oluşmaktadır. Bu parçalara ek olarak optimum kompozit keçeyi belirlemek için AHP ve TOPSIS kullanılmış en optimum sonuçlar elde edilmiştir. Hammadde maliyetine göre maliyet analizleri derlenmiştir. Daha sonra maliyet analizi sonuçları TOPSIS yönteminde kullanılmak üzere Saaty skalasına uyarlanmış ve skorlama olarak paylaşılmıştır. Empedans tüpü kullanılarak gerçekleştirilen ses absorpsiyon katsayısı ölçüm sonuçları incelenmiştir. Keçelerin şekillene bilirlik ölçümü sübjektif bir yöntemle yapılmıştır. odor testi VDA-270 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu veriler, optimum keçeyi seçmek için entegre AHP ve TOPSIS yöntemini gerçekleştirmek üzere Saaty ölçeğine uyarlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Dünya da ve Türkiye de keçe ve NVH pazarına katkı sağlayacak olan bu çalışma kimya mühendisliği, endüstri mühendisliği ve biyomühendislik bakış açılarının inovatif bir ürüne dönüştürülmesiyle oluşturulmuştur. Otomotiv sektörünün isterlerinden biri olan formlanabilirlik keçelerde incelenmiştir. Jüt oranının yüksek olmasının şekillendirile bilirlik açısından daha iyi olduğu görülmüştür. Jütün doğal yapısı sebebiyle diğer elyaflara göre daha rijit bir iskelete sahiptir. Bu, keçenin daha doygun bir durumda durmasını sağlar. Ancak üçlü kompozitlerde jüt oranı yüksek olan numunede liflerin kimyasal yapısından dolayı uyumsuzluk gözlenmiştir. Keçelerde bir diğer gereklilik de koku testidir. Bu test, araçtaki kokuyu en aza indirmeyi amaçlar. Keçelerin doğal ürünlerden üretilmesi sebebiyle malzemelerde ortam şartları kaynaklı küflenmeler gözlenebilmektedir. Küfü önlemek amacı farklı ajanlar denenecek olup bu çalışmaların sonucu literatür ile paylaşılacaktır. Numuneler kendi aralarında karşılaştırıldığında, jüt lif içeriği yüksek olan numunelerde koku daha fazla fark edilmiştir. Bunun sebebi lif Corchorus *genus* türünden elde edilmesidir. NVH kapsamında üretilen numuneler için talep edilen empedans tüpü testinde pamuk oranı yüksek olan numune 5 diğer numunelere göre hem düşük hem de yüksek frekans oranlarında iyi sonuç vermiştir. Malzemelerin konulacağı konuma göre frekans değeri isterleri değişmektedir. Müşterinin talebine göre uyarlanabilir olan bu durum üretilen keçeler için geçerlidir. Tüm testler sonucunda AHP ve TOPSIS yöntemleri kullanılarak uygun değer keçe kompozisyonu belirlenmiştir. Tüm kriterlerin birleşimi göz önünde bulundurularak 5 numaralı numunenin (%20 jüt + %20 kot + %30 pamuk) en uygun keçe olduğuna karar verilmiştir. Bu çalışmanın ilerleyen aşamalarında keçelere biyobozunurluk ve kompostlanabilirlik testi uygulanacak olup

ürünlerde yeşil teknolojiye geçişin sağlanması amaçlanmaktadır. Elde edilen sonuçlar farklı bir çalışmanın içerisinde paylaşılacaktır. Üretilen parçalar NVH sektörü isterlerini karşılamaktadır. Yeni bir ürün olan bu keçeler hem otomotiv sektörüne hem de literatür büyük katkılar vaat etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kompozit keçe, elyaf, NVH, AHP, TOPSIS

Kaynakça

1. Paul, High Performance Technical Textiles, Wiley-Blackwell, 2019.

2. M. Islam, "Agronomic Crops," *Advanced Production Technology and Processing of Jute,* pp. 387-440, 28 November 2019

3. A. Badri, S. Nadeau ve A. bodossou, "A New Practical Approach to Risk Management for Underground Mining Project in Quebec," *Journal of Loss Prevention in the Process Industry,* pp. 1145-1158, 2013.

4. Z. Sinuay-Stern, A. Mehrez, A. Tal ve S. Shemuel, "The Location of A Hospital In The Case Of The Negev A Rural," *Locarion Science,* pp. 255-266, 1995.

5. E. Albayrak, "Using Analytic Hierarchy Process (AHP) to Improve Human Performance: An Application of Multi Criteria Decision Making Problem," *Journal of Intelligent Manufacturing,* pp. 491-503, 2004.

6. E. H. Özder ve T. Eren, "Çok Ölçütlü Karar Verme Yöntemi ve Hedef Programlama Teknikleri ile Tedarikçi Seçimi," *Bilim ve Teknoloji Dergisi,* pp. 196-207, 2016.

7. Ü. H. Özden, Türkiye'deki Mevduat Bankalarının Performansları Çok Kriterli Karar Verme Yöntemleri ile Analiz, Ankara: Detay Yayıncılık, 2009.

8. C. E. Good, Glean, J. A. Judge, T. J. Ryan, N. B. Bull and D. Turo, "A design of an impedance tube for teaching acoustic material properties and laboratory techniques," in *Proceedings of Meetings on Acoustics*, Montreal, 2013. etc.

KATI YAĞLAYICILAR VE NANOTEKNOLOJİ KULLANARAK DAHA SÜRDÜRÜLEBİLİR MOTOR YAĞLARININ GELİŞTİRİLMESİ

Sevda Şahan [1,*] & Sena Ezgi Selçuk [2]

[1] Laboratuvar Yöneticisi Petrol Ofisi A.ş.
[2] Petrol Ofisi Teknoloji Merkezi Petrol Ofisi A.ş.
ssahan@petrolofisi.com.tr

Özet

Dünya genelinde yağlama eksikliği veya yanlış yağlama uygulamaları nedeniyle meydana gelen enerji kaybı ve sürtünme madeni yağ sektörünün en önemli konularından biridir. Sürtünme kuvvetleri nedeniyle meydana gelen enerji kaybı yaklaşık % 20 civarındadır. Daha sürdürülebilir motor yağları geliştirilerek sürtünme kuvvetlerinden kaynaklanan enerji kaybının düşürülebileceği görülmüştür.

Bu çalışmada daha sürdürülebilir ağır hizmet dizel motor yağları (HDDEO) ve binek araç motor yağları (PCMO) için çeşiti formülasyonların geliştirilmesi üzerine çalışılmıştır.

Farklı türlerde katı yağlayıcılar ve farklı türlerde nano parçacıklar ile çalışılmıştır ve çalışılan formülasyonların sürtünme kuvvetleri kaynaklı enerji kayıplarını azaltma kabiliyeti değerlendirilmiştir.

Katı yağlayıcıların motor yağlarının sürtünmeyi önleme özelliklerine olan etkileri araştırılmış ve raporlanmıştır. Çalışılan motor yağı formülasyonlarında yakıt ekonomisi değerleri incelenmiş ve katı yağlayıcıların ve nano parçacıkların her bir formülasyonun yakıt ekonomisi değerine olan etkisi incelenmiş ve raporlanmıştır.

Motor yağlarının yağlayıcılık performansı ve sürtünmeyi önleme özelliklerini analiz etmek ve değerlendirmek için yeni test metodolojileri geliştirilmiştir. Viskozimetrik değerler, termal stabilite, fiziksel stabilite, buharlaşma kaybı, yakıt ekonomisi, soğuk performans özellikleri, korozyona karşı dayanım, aşınmayı önleme özellikleri, yağlayıcılık verimi, enerji kaybı hesaplamaları için yeni yaklaşımlar değerlendirilmiştir.

Problem Durumu

Yağlama eksikliği, yanlış yağlayıcı seçimi ve temel olarak sürtünmeyi önleme özelliklerinin eksikliğinden kaynaklanan enerji kaybı madeni yağ sektörünün en önemli konularından biridir. Motor yağlarında sürtünme kuvvetleri nedeniyle meydana gelen enerji kaybı yaklaşık % 20 değerindedir.

Daha sürdürülebilir motor yağları geliştirilerek bu problemin çözümüne katkı sunulabilir.

Elektrikli araçların ve hibrit elektrikli araçların geliştirilmesi daha sürdürülebilir bir dünyanın kapılarını açmıştır. Ancak, elektrikli araçların ve hibrit elektrikli araçların kullanımı günümüzde yeterince yaygın

değildir ve yakın zamanda gelişmekte olan ve özellikle fakir ülkelerde yaygınlaşması beklenmemektedir.

İçten yanmalı motorlara sahip araçların üretimi ve kullanımı günümüzde hala yaygındır ve yakın gelecekte de özellikle gelişmekte olan ve fakir ülkelerde yaygınlığını sürdürmesi öngörülmektedir.

İçten yanmalı motorlara sahip araçlar için daha sürdürülebilir motor yağlarının geliştirilmesi bu problemin çözülmesi için bir ihtiyaçtır.

Bu amaçla, motor yağlarının sürtünmeyi önleme özelliklerinin iyileştirilmesi, farklı baz yağ tiplerinin kullanılması, kullanılan katkı malzemelerinin ve tiplerinin değiştirilmesi faydalı yaklaşımlar olabilir. Ek olarak, motor yağının geliştirilerek yakıt ekonomisinin arttırılması bu problemin çözümünde faydalı yaklaşımlardan biri olacaktır.

Yöntem

Bu çalışmada, daha sürdürülebilir ağır hizmet motor yağları (HDDEO) ve binek araç motor yağları (PCMO) geliştirilmesi için farklı formülasyonlar çalışılmıştır.

Bu çalışmada daha sürdürülebilir ağır hizmet motor yağlarının geliştirilmesi için HDDEO olarak SAE 15W40 ve PCMO olarak SAE 5W30 motor yağları ile çalışılmıştır.

Farklı tipte katı yağlayıcılar ve farklı tipte nano parçacıklar kullanılarak PCMO ve HDDEO yağlarının sürtünme kaynaklı enerji kayıplarının önüne geçilmesi için çalışılmıştır. Bu amaçla katı yağlayıcılar olarak molibden disülfür ve titanyum dioksit kullanılmıştır. Nano parçacık olarak ise nano molibden disülfür, nanotitanyum dioksit kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçların motor yağlarında sürtünme kaynaklı enerji kaybını azaltma oranları değerlendirilmiştir. Motor yağlarının yakıt ekonomisi değerleri ve katı yağlayıcılar ve nano parçacıkların PCMO ve HDDEO motor yağlarındaki yakıt ekonomisine olan katkıları araştırılmış ve elde edilen sonuçlar raporlanmıştır.

Motor yağlarında sürtünme kaynaklı kayıpların ve yağlama performansının analiz edilmesi için yeni değerlendirme metodolojileri geliştirilmiştir.

Viskozimetrik değerler, termal stabilite, fiziksel stabilite, buharlaşma kaybı, yakıt ekonomisi, soğuk performans karakteristikleri, korozyon önleme performansı trend analizi, aşınmayı önleme performansı, yağlama verimliliği, enerji kaybı gibi farklı performans karakteristikleri geliştirilen motor yağları için ayrı ayrı incelenmiş ve sonuçları raporlanmıştır.

Ayrıca motor yağlarının termal stabilitelerinin, korozyon önleme performans trendlerinin, yağlama verimlerinin ve enerji kayıplarının hesaplanması için yeni test metotları geliştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada içten yanmalı motor yağlarında sürtünme kaynaklı enerji kayıplarını azaltmak için katı yağlayıcılar ve farklı tipte nanopartiküller kullanılarak yeni formülasyonlar geliştirilmiştir.

Bu çalışmada içten yanmalı motorlarda kullanılmak üzere daha sürdürülebilir motor yağları geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ek olarak, motor yağlarının verimliliğini arttırmak ve fakir ve gelişmekte olan ülkelerdeki kullanımını kolaylaştırmak için daha ucuz yolların üretilmesi amaçlanmıştır.

Daha sürdürülebilir motor yağlarının geliştirilmesi için farklı tipte baz yağları, farklı tipte katı yağlayıcılar ve farklı tipte nanopartiküller kullanılmış ve bu malzemelerin motor yağlarının verimliliği üstündeki etkileri araştırılmıştır. Farklı değişikliklerin etkilediği farklı sonuçlar rapor edilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

Ek olarak, içten yanmalı motorların hareketli parçalarında verimsiz yağlama ve yanlış yağlama kaynaklı sürtünmeye dayanan enerji kaybının düşürülmesi için çalışılmıştır. Aşınmayı önleme özelliklerinin iyileştirilmesi ve sürtünmenin azaltılması bu çalışmanın ana temasıdır.

Katı yağlayıcıların motor yağlarında sürtünme kuvvetlerini etkileme ve yağlama verimini arttırma karakteristikleri incelenmiştir. Katı yağlayıcılar motorların hareketli parçalarında aşındırıcı olma eğilimi de gösterebildikleri için bu konu ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

Farklı nano parçacık türlerinin sürtünme kuvvetleri kaynaklı kayıpları azaltmak üzerine olan etkileri araştırılmış ve sonuçları değerlendirilmiştir. Nano parçacıkların bu amaçla kullanılmasının uygun olabileceğine kanaat getirilmiştir.

Farklı baz yağ tiplerinin HDDEO ve PCMO motorlarında kullanılmak üzere formüle edilmiş daha sürdürülebilir motor yağlarının üretimindeki etkileri araştırılmış ve değerlendirilmiştir.

Farklı nano parçacık türleri ile çalışılmıştır. Farklı nano parçacık türlerinin motor yağlarında aşınmayı önleyici katkı olarak değerlendirilebilme eğilimleri gözlemlenmiş ve raporlanmıştır. Farklı nano parçacık türlerinin motor yağlarının farklı özellikleri üzerinde çok farklı sonuçlar verdiği raporlanmıştır.

Daha sürdürülebilir motor yağlarının geliştirilmesi ile HDDEO ve PCMO motor yağlarında yakıt ekonomisinin arttırılması beklenmektedir. Formülasyonlarda yapılan değişikliklerin motor yağlarının yakıt ekonomisine olan etkileri incelenmiş ve değerlendirilmiştir.

Motor yağlarının termal stabilitesi, korozyon önleme performansı trendi, yağlayıcılık verimliliği, enerji kayıplarını değerlendirmek üzere yeni metodolojiler geliştirilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile global alanda sürdürülebilirliğe katkı sağlanması ve içten yanmalı motorların karbon ayak izinin azaltılması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: motor yağı, sürdürülebilirlik, nanoteknoloji, nanopartiküller

Kaynakça

1. Ponnekanti Nagendramma, Savita Kaul,Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview,Renewable and Sustainable Energy Reviews,Volume 16, Issue 1,2012,Pages 764-774,ISSN 1364-0321,https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.002.

2. Kraipat Cheenkachorn, Bundit Fungtammasan,Development of engine oil using palm oil as a base stock for four-stroke engines,Energy,Volume 35, Issue 6,2010,Pages 2552-2556,ISSN 0360-5442,https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.03.002.

3. Syeda Azeem Unnisa, Malek Hassanpour,Development circumstances of four recycling industries (used motor oil, acidic sludge, plastic wastes and blown bitumen) in the world,Renewable and Sustainable Energy Reviews,Volume 72,2017,Pages 605-624,ISSN 1364-0321, https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.109.

4. Shah, R.; Woydt, M.; Zhang, S. The Economic and Environmental Significance of Sustainable Lubricants. *Lubricants* 2021, *9*, 21. https://doi.org/10.3390/lubricants9020021

5. H.M. Mobarak, E. Niza Mohamad, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, K.A.H. Al Mahmud, M. Habibullah, A.M. Ashraful,The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications,Renewable and Sustainable Energy Reviews,Volume 33,2014,Pages 34-43,ISSN 1364-0321,https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.062.

6. Pavlov, D.J. & Gospodinova, Nina & Glavchev, Ivan. (2004). Synthesis and characterization of complex esters for motor and hydraulic oil. Industrial Lubrication and Tribology. 56. 19-22. 10.1108/00368790410515353.

7. Chen, Yan, Swarn Jha, Ajinkya Raut, Wenyang Zhang and Hong Liang. “Performance Characteristics of Lubricants in Electric and Hybrid Vehicles: A Review of Current and Future Needs.” *Frontiers of Mechanical Engineering* (2020).

KOKO YAĞ ASİDİ ESASLI MODİFİYE ALKİT REÇİNE SENTEZİ VE KAPLAMALARDA SARARMA DİRENCİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Yakup Atıcı*, Ebru Ergüven & Ahmet Bertan Bulut

Ar-Ge Merkezi Kayalar Kimya Sanayi ve Tic. A.Ş.

yatici@kayalarkimya.com.tr

Özet

Kaplama sektöründe, yüzey kaplamaları hem koruma amaçlı hem de estetik görünüm amaçlı kullanılabilmektedir. Kullanılan kaplamalarda meydana gelen sararma karşılaşılan en büyük problemlerdendir. Bu projede alkit reçine sentezinde kullanılan yağ asidi karbon dağılımı incelenmiş ve literatürde sararmaya dirençli etki eden hammaddeler kullanılarak bu sorunun çözülmesi amaçlanmıştır. Öncelikle koko yağ asidine yönelik gaz kromatografi cihazında (GC-MS) FAME (Fatty Acid Methyl Ester) analizi yapılmıştır [1]. Sonuçlara göre sararma yaşanan ürünlerde kullanılan koko yağ asidinde doymamış yağ asitleri %10 oranında fazla olduğu saptanmıştır. Doymamış yapıların oksidasyonu sebebiyle sararma olduğu sonucuna varılmıştır [2-4]. GC-MS analizlerine göre yağ asitlerinin doymuş ve doymamış yapılar değerlendirilmiştir. Kromatogramlarında C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, ve C18:2 dağılımları incelenerek doymuş-doymamışlık oranları belirlenmiştir [3]. GC-MS analizlerinde C18:2 oranı %1,5, C18:3 oranı %0,1 olarak tespit edilen koko yağ asidi kullanılarak modifikasyon çalışmaları yapılmıştır. Aromatik bileşiklerin sararma eğiliminden dolayı yeni hammaddeler araştırılıp amaca uygun olarak 1,4 siklohekzan dikarboksilik asit hammaddesi belirlenmiştir [5]. Bu bileşik sikloalifatik yapıda olduğu için UV direnci yüksektir. 1,4 siklohekzan dikarboksilik asidin yapısındaki fonksiyonel gruplar para konumunda olduğu için polimerin sertliğini ve viskozitesini arttırmaktadır [6]. Yapılan çalışmalarda sentezlenen bağlayıcıların standart bağlayıcıya göre daha açık renkli olduğu gözlenmiştir. Bu bağlayıcılarla yapılan verniklerin uygulandığı yüzeylerde UV direncinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Problem Durumu

Özellikle ahşap kaplamalarda sararma direnci önemli bir problem haline gelmiştir. Ultraviyole ışınlarına karşı dirençli polimerler geliştirilmiştir. Aromatik bileşikler daha sert ve yüksek Tg'li ürünler vermesine rağmen UV dirençleri zayıf olduğu için sararma problemindeki en büyük etkendir. UV direncini arttırmak amacıyla alifatik yapılar kullanılsa da oluşan ürünler daha elastik ve düşük Tg'li olmaktadır. Bu doğrultuda sikloalifatik bileşikler kullanılabilir. Aromatik bileşikler kadar yüksek Tg'li ürünler vermese de alifatik bileşiklere göre daha yüksek Tg'li ürünler vermektedir. Ayrıca UV dirençleri aromatik bileşiklere göre daha yüksektir. Öncelikle sararmaya etki eden yağ asidine GC-MS ile FAME analizi yapılmıştır. Uygun yağ asidi koko yağ asidi olarak belirlenmiş ve sentezlerde kullanılmıştır. Bu doğrultuda özellikle 2 komponentli poliüretan kaplamalarda kullanılan alkit reçine sentezinde 1,4

siklohekzan dikarboksilik asit kullanılmış ve ambalaj içindeki renkleri, standart ürüne göre daha iyidir. Bu bağlayıcılarla yapılan vernikler ahşap üzerine uygulanarak UV yaşlandırma testine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre standart ürüne kıyasla UV direncinde artış olduğu gözlemlenmiştir.

Yöntem

Kaplama sektöründe müşteriler tarafından gelen şikayetler tespit edilmiştir. Özellikle ahşap kaplamalarda poliüretan sistemde kullanılan alkitlerde renk özelliğine etki eden etmenler literatürden araştırılmıştır. Alkit reçinelerde kullanılan yağ asidi karbon dağılımı kuruma hızı, renk gibi özellikleri etkilemektedir. Burada öncelikli olarak kullanılan yağ asitlerinin karbon dağılımını tespit etmek için GC-MS ile FAME analizi gerçekleştirilmiş ve C18:2 oranı %1,5, C18:3 oranı %0,1 olarak tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarında doymuş grupların fazla olduğu, doymamış grupların ise çok az miktarda olduğu koko yağ asidi kullanılması kararlaştırılmıştır. Koko yağ asit esaslı alkit reçineler hem ambalaj içinde hem de kaplamalarda renk stabilitesi göstermektedir. Bunun dışında, Aromatik bileşikler daha sert ve yüksek Tg'li ürünler vermesine rağmen UV dirençleri zayıf olduğu için sararma problemindeki en büyük etkendir. UV direncini arttırmak amacıyla alifatik yapılar kullanılsa da oluşan ürünler daha elastik ve düşük Tg'li olmaktadır. Bu doğrultuda sikloalifatik bileşikler kullanılabilir. Aromatik bileşikler kadar yüksek Tg'li ürünler vermese de alifatik bileşiklere göre daha yüksek Tg'li ürünler vermektedir. Ayrıca UV dirençleri aromatik bileşiklere göre daha yüksektir. Literatürde geçen alifatik yapıda olan 1,4 siklohekzan dikarboksilik asitin UV dienci için kullanılabileceği tespit edilmiştir. Farklı kombinasyonlarda alkit reçineler sentezlenerek verniklerde sararma dirençleri test edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda mevcut problemlerin giderilmesi sağlanarak, nihai ürünlerin yüksek sararma direnci göstermeleri sağlanmıştır.

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. Yapılan çalışmalara göre sararma yaşanan üründe kullanılan koko yağ asidinde doymamış yağ asitleri %10 oranında fazla olduğu saptanmıştır. Doymamış yapıların oksidasyonu sebebiyle sararma olduğu sonucuna varılmıştır. Aromatik bileşiklerin sararma eğiliminden dolayı yeni hammaddeler araştırılmıştır. Bu kapsamda amaca uygun olarak 1,4 siklohekzan dikarboksilik asit hammaddesi belirlenmiştir. Bu bileşikler sikloalifatik yapıda olduğu için benzen halkası içermemesi nedeniyle UV direnci yüksektir. Yapılan çalışmalarda sentezlenen bağlayıcıların standart bağlayıcıya göre daha açık renkli olduğu gözlenmiştir. Bu bağlayıcılarla yapılan verniklerin uygulandığı yüzeylerde UV direncinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Sentezlenen alkitler ile vernik ve boyalar üretilmiştir. Üç farklı vernik hazırlanarak poliizosiyanatlarla birleştirilerek vernikler hazırlanmıştır. Astarlanmış beyaz panel yüzeyine 120 mikron kalınlığında film uygulanmıştır. Ürünlere ASTM G155-13 standardı kapsamında Q-sun yaşlandırma testi uygulanarak sararma dirençleri ölçülmüştür. Uygulama yapılmış paneller Q-sun yaşlandırma testine tabi tutulmuştur. Güneş ışığını simüle eden ışınlara maruz bırakılan paneller spektrometre ile sarılık, beyazlık, renk değişimi (ΔE) gibi değerler ölçülmüştür.1,4 siklohekzan dikarboksilik asit ile dibazik asit %20-80 ekivalent

miktarlarda kullanıldığı çalışmada sararma direnci daha iyi çıkmıştır. Burada Q-sun testlerinde istenen değer ΔE değerinin 0,5'ten küçük elde edilmiştir. Çalışmalar sonucunda alifatik yapıda dikarboksilik asit kullanıldığında renk değişiminin azaldığı ve sararma direncinin arttığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda mevcut problemlerin giderilmesi sağlanarak, nihai ürünlerin yüksek performans özelliği göstermeleri sağlanmıştır. Böylece, alkid reçinelerin kullanılması ile üretilen boya/vernik ürünlerinin sektördeki muadillerinden farklılaştırılarak, yenilikçi ürünlere tarafımızca imza atılmıştır. Bunun yanında yeni hammaddelerin kullanılmasıyla birlikte yapılan proses değişiklikleri ile enerji tasarrufu sağlanarak daha çevreci üretim modelleri oluşturulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Alkit, UV direnci, coating, FAME analizi

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.

YAĞLI TUFALIN EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE GERİ KAZANILMASI.

Recep Sarı

Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi
recepsari72@gmail.com

Özet

Dünya genelindeki Demir ve Çelik üretimi birçok farklı proseslerden oluşmaktadır. Üretim prosesleri gereği de birçok farklı atıklar meydana gelmektedir [1]. Bu oluşan atıklardan biri de Tufal'dir. Tufal Demir ve Çelik üretiminin birçok adımında oluşabilmekte ve içeriği (toplam %70 -76 Fe içeriği ve bileşen olarak FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4 şeklindedir) [2] itibariyle çok değerli bir atık olmakla birlikte yağ ile bulanması sonucunda Türkiye'de "Yağlı Tufal" adıyla tehlikeli atık [3] olarak sınıflandırılmaktadır.

Bu çalışma tehlikeli atık durumundaki "Yağlı Tufal" 'in bileşenleri olan yağ ve tufali ayrıştırmak suretiyle yağın yakıt olarak veya rafinasyon ile tekrar kullanılmasını, tufalin ise demir ve çelik üretiminde hammadde girdisi olacak şekilde geri kazanılmasını sağlamak amacıyla kurulacak olan pilot tesise veri sağlamaya yönelik bir çalışmadır. Bu kapsamda ayrıştırma metodu olarak Katı – Sıvı Ekstraksiyon yöntemi seçilmiştir. Laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen bu çalışmada katı – sıvı ekstraksiyon ekipmanı olarak soxhlet cihazı kullanılmıştır. Ayrıştırma için sekiz farklı organik kimyasalın (Aseton, Metanol, Ksilen, Propanol, Hekzan, Petrol Eteri, Etanol, Toluen) yağlı tufal üzerindeki yağ uzaklaştırma etkisi iki farklı parametre ile (1,3,5 kez sifonlama) incelenmiş ve çıkan sonuçlar raporlanmıştır. Sonuçta en yüksek yağ giderim verimini hekzan kimyasalının sağladığı görülmüştür. Bu bilgiler ışığında pilot tesis için gerekli olan proses elemanlar belirlenmiş ve proses akış diyagramı oluşturulmuştur.

Problem Durumu

Demir ve Çelik Endüstrisi birçok farklı üretim proseslerinden oluşmaktadır. Tüm proseslerde farklı koşullar altında farklı atıklar oluşmaktadır. Bu atıklardan özellikle Çelik üretim prosesinde, sürekli dökümünün kalıp makinesinin çıkışından başlayarak yarı ürünün hava ile temas ettiği tüm süreçlerde, ardından sıcak haddeleme öncesi tav fırınlarında ve sıcak haddeleme sürecinde, çeliğin tüm yüksek sıcaklık altında yapılan işlemlerinde, çelik yüzeyinde oksitlenme sonucunda oluşan ve %70-76 oranında demir içeren ve Tufal olarak adlandırılan küçük pulcuklu wüstit, hematit ve manyetit fazlarından oluşan tabaka meydana gelmektedir [4]. Türkiye'de üretim yapan haddehanelerden oluşan tufalin miktarı tam olarak bilinmemekle birlikte genel olarak üretim miktarının yaklaşık %4-5 oranında olduğu varsayılmaktadır.

Tufal, Çevre ve Şehircilik Bakanlığının oluşturduğu atık türleri ve kodlarında iki ana başlıkta ele alınmaktadır. Bunlar 10 02 10 ve 10 02 11* kodlu atıklardır. 10 02 10 nolu kod tehlikesiz olarak

sınıflandırılan ve "Haddehane Tufalı" olarak adlandırılmaktadır. "Haddehane Tufalı" tane boyutu itibariyle büyük olan, keson ve tufal çukurlarında hızlı çöküp yağa bulaşmadan sistemden uzaklaştırılan tufaldır. "Haddehane Tufalı" herhangi bir ikinci işleme gerek duymaksızın direkt hammadde girdisi olarak üretim prosesinde kullanılabilmektedir. "Haddehane Tufalı" miktar açısından yukarıda belirtilen tufalın oluşum oranının büyük kısmını oluşturmaktadır.

10 02 11* kod nolu tufal ise "Yağlı Tufal" olarak adlandırılmış ve tanecik boyutu daha küçük olan, keson ve tufal çukurlarında veya su soğutma sistemlerinde kullanılan filtrelerde yağ ile teması sonucunda yağlanarak tehlikeli atık olarak sınıflandırılmış tufaldır.

"Yağlı Tufal" tehlikeli bir atık olduğundan, Türkiye'deki Demir ve Çelik endüstrisin sürdürebilirlik ve çevre şartları açısından ciddi sorunlar oluşturmaktadır. "Yağlı Tufalın" geri kazanılmaması durumunda stoklanması gerektiğinden, buna uygun sızdırmaz landfillin yapılması şirketler açısından hem uygun yer bulmak hem de ekstra maliyet oluşturduğundan ciddi sorun olarak gözükmektedir. Bundan dolayı bu çalışma ile "Yağlı Tufalın" geri kazanılmasına yönelik yapılabilecek tesis için veri sağlaması amaçlanmıştır.

Yöntem

Çalışmada katı - sıvı ekstraksiyon metodu kullanılacaktır. Bu çalışmada farklı buharlaşma ve yağ çözme yeteneği olan 8 adet organik çözücü (Aseton, Metanol, Ksilen, Propanol, Hekzan, Petrol Eteri, Etanol, Toluen) kimyasalın muhtelif kez yapılacak sifonlama (1, 3, 5 adet) ile tufalden ne kadar yağ çözdükleri incelenmiştir.Deneme kapsamında her bir çözücüden 250 ml ve yağlı tufalden de 30 gr alınmıştır. Ekstraksiyon yönteminde ekipman olarak Soxhlet cihazı kullanılmıştır. Bu çalışmalar 5, 3 ve 1 adet sifonlama periyotlarında tekrarlanmıştır. Daha sonra çözücü buharlaştırılarak uzaklaştırılmış ve geri kazanılmış yağ ve yağdan belli oranlarda arınmış tufal elde edilmiştir.

Her bir sifonlama periyodu (5,3,1) ile elde edilen yağdan arındırılmış tufal örnekleri ile iki tür hesaplama yapılmıştır. İlk yapılan hesaplamada ilk tartım ve son tartım arasındaki fark ile ne kadar ağırlık kaybettiği ve dolayısıyla ne kadar yağ elde edildiği bulunmuştur. İkinci hesaplamada LECO marka karbon kükürt cihazı ile ham numune ve sifonlama ile elde edilen numunelerdeki yağ miktarları ölçülerek ne kadar yağ kaybı yaşadıkları ve böylece yağ giderme oranları belirlenmiştir.

Ayrıca birinci ve beşinci sifonlama arasındaki tufaldeki kristal yapının değişimi için XRD faz analizi yapılmıştır. Ayrıca tufalın tüm elementel içeriğinin belirlenmesi için XRF analizi de yapılmıştır. Son olarak optik mikroskop kullanılarak (1000x) yağ giderimi sonrasında tufaldeki değişim incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çağımız üretim endüstrisinin en önemli kavramlarından bir tanesi sürdürebilirliktir. Bu kavramın içinde birçok başlığı barındırmasıyla birlikte, biz bu çalışmada Demir ve Çelik endüstrisinin atık yönetimi kısımlarını ilgilendiren ve sürdürebilirlik kavramına bu sayede katkı sağlayan sonuçları irdeleyeceğiz [5].

Demir ve Çelik endüstrisi yoğun miktarda hammadde ve enerji tüketimi olan, üretim prosesleri sonucunda da oldukça fazla miktarda atık oluşturan bir sektördür. Türkiye'deki Demir ve Çelik sektöründeki atık yönetimi ile şirketler ya kendi atıklarını tekrar kullanarak hem çevreye verilen zararı minimuma indirmekte, hem de üretim maliyetlerini düşürmekte, ya da atıklarını satarak başka bir sektöre hammadde girdisi sağlamaktadır. Böylece şirketlerin atık yönetimini ile kendi sürdürebilirliklerine ciddi anlamda katkı sağlaması söz konusudur.

Bu çalışmada yukarıda bahsi geçen atık yönetimi ile sürdürebilirliğinin sağlanmasına yönelik, demir ve çelik endüstrisinde üretiminde oluşan ve tehlikeli atık olarak sınıflandırılmış olan "Yağlı Tufal" geri kazanılması için tasarlanması düşünülen pilot tesis için veri sağlamaya yönelik bir çalışmadır. "Yağlı Tufal" in ayrıştırılması ile iki türlü fayda sağlanması beklenmektedir. Bunlardan birincisi yağın geri kazanılması ki böylece geri kazanılmış yağ satılabilir ve kurulacak olan geri kazanım ünitesinin işletme masrafları bu kalemden sağlanabilir, ya da yağın bir yakma ünitesinde yakılarak enerjiye dönüştürülmesi ile tesisin enerji tasarrufu sağlanması mümkündür. İkinci fayda ise "Yağlı Tufal" in geri kazanılması ile üretim prosesine hammadde girdisi olması ile tesisin hammadde tedarikinde tasarruf edilmesine ve böylece demir ve Çelik endüstrisinin en büyük maliyet kalemi olan hammadde tedarikinde maliyet avantajı sağlayarak nihai ürün fiyatında rekabet edilebilir fiyatlar oluşması söz konusudur.

Bu sonuçlar ile demir ve çelik üreten şirketler bünyelerinde tehlikeli atık olarak stokladıkları "Yağlı Tufal" in atık olmaktan çıkarak hem genel tesis sürdürebilirliğe hem de çevre koşullarının iyileştirilmesine katkı sağlanacaktır. Bu da ülke ekonomisine belli oranlarda fayda oluşturacaktır.

Bu bağlamda sekiz adet organik çözücü tespit edilerek "Yağlı Tufal" e muamele edilmesi sağlanmış ve çıkan sonuçlar kayıt edilmiştir.Yukarıda bahsi geçen tüm analizlerin sonucunda , hekzan 30 gr alınmış yağlı tufal numunesinden % 28,18'lik ağırlık kaybı ile en yüksek yağ giderim verimini sağladığı görülmüştür. Ayrıca XRF analiz sonuçları Toplam Fe'nin (FeO, Fe2O3, Fe3O4) ortalama %70,43 civarında çıktığı, XRD analizlerinde ise ham numune ile 5 kez sifonlanan tufalde piklerin görünümünde herhangi belirgin bir değişiklik olmadığı ve eşdeğere yakın olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar neticesinde en yüksek yağ giderim verimini hekzan kimyasalının sağladığı görülmüştür. Bu bilgiler ışığında pilot tesis için gerekli olan proses elemanlar belirlenmiş ve proses akış diyagramı oluşturulmuştur. Pilot tesis çalışmasının ardından yine buradan çıkacak veriler ışığında ana geri dönüşüm tesisin tasarlanması planlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tufal, Ekstraksiyon, Demir Çelik, Tehlikeli Atık.

Kaynakça

[1] Sarkar, S., Mazrumder, D., "Solid Waste Management in Steel Industry - Challenges and Opportunities", *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Social, Behavioral, Educational, Economic, Business and Industrial Engineering Vol:9*, No:3, 2015

[2] El-Hussiny, N.A., Abdul-Wahab, H.H, Ali, M.M., Omar, A.A., Shalabi, M.E.H., Moharam, M.R., "Relationship between grinding time of mill scale and the physicochemical properties produced briquettes and its kinetic the reduction via Hydrogen", *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Volume 6, Issue 1, January-2015

[3] T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Atık Yönetimi Daire Başkanlığı, https://www.csb.gov.tr/gm/cygm, Sektörel Atık Kılavuzları DemirÇelik Sanayi.pdf

[4] Cengiz, U., Sakarya, O., Ekin, B., Bilgiç, M., Sürdürülebilir Kaynakların Değerlendirilmesi, Çelik Üretiminde Tufal Kullanımı, https://www.bilecikdemircelik.com.tr/wp-content/uploads/2021/02/EFRS_Celik-Uretiminde-Surdurulebilir-Kaynaklarinin-Degerlendirilmesi-Makale-002-rev-MB.pdf, 2021.

[5] Dhara, S., Kumar, S., Roy, B.C., "Management of Solid Waste for Sustainability of Steel Industry*", HCTL Open International Journal of Technology Innovations and Research (IJTIR) http://ijtir.hctl.org Volume 16*, July 2015.

EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ KULLANILARAK SOLVENTSİZ KATI POLİÜRETAN KAPLAMALARIN SU ALIMLARININ İNCELENMESİ

Zeynep Yılmazer* & Merve Demirkurt Akbal

Ar-Ge Kanat Boya

zeynepy@kanatboya.com.tr

Özet

Solventsiz poliüretanlar, metaller, ahşap, beton, plastik gibi yüzeylere yüksek performanslı ve dayanıklı kaplamalar sağlamak için kullanılırlar. Bu kaplamalar, diğer kaplama sistemlerine göre çizilmelere, kimyasal maddelere ve aşınmalara karşı daha iyi direnç gösteren koruyucu özelliklere sahiptirler.

Çözücü içermeyen sert poliüretan kaplamalar, koruyucu kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ve çevreye dost özellikleri nedeniyle popüler olan bir kaplama çeşididir. Bu çalışmada, insan sağlığına ve çevreye uygun özelliklere sahip olan 3 farklı sertlikte solventsiz poliüretan kaplama geliştirildi. [5,6]

Bu çalışma, geliştirilmiş çözücü içermeyen poliüretan kaplamaların 5% NaCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak su alım özelliklerinin incelendiği bir çalışmadır. Ayrıca katodik ayrışma testi sonuçları da bu çalışma içerisinde yer almaktadır. [1,2]

Solventsiz poliüretan kaplama uygulamalarında, genellikle çözücü içermeyen sert poliüretan kaplamalar kullanılarak uygulanan yüzeyde korunma ömrünü ve dayanıklılığını artıran koruyucu bir bariyer oluştur. Bu kaplamalar, yüksek korozyon direnci, mekanik dayanıklılığı, sıfır uçucu organik bileşikler (VOC'ler) içermemesi ve koruyucu kaplama için kullanılan yüzeylere iyi yapışma özellikleri gibi avantajlar sağlar. Aynı zamanda, alt tabakayı aşınmalardan, darbelerden, kimyasallardan ve çevresel faktörlerden koruyan sağlam bir bariyer oluştururlar.

Problem Durumu

Bu çalışmanın ortaya çıkış sebebi içme suyu boru hatlarında solventsiz kaplama sisteminin kullanılmak istenmesidir. Bu sebepten dolayı geliştirmiş olduğumuz kaplama sisteminin suya dayanımı ve korozyon direncinin yüksek olması beklenmektedir. Bu yüzden yapmış olduğumuz çalışmanın amacı da insan sağlığına ve çevreye uygun özelliklere sahip olan 3 farklı sertlikte solventsiz poliüretan kaplama kullanılarak daha dayanıklı bir kaplama sistemi oluşturmaktır.

Bu çalışma kapsamında poliüretan ve poliüretan modifiye kaplamalar için yapışma, darbe direnci, esneklik, suya daldırma, katodik ayrışmaya direnç ve kimyasal direnç gibi gereklilikleri belirtilmektedir.

Boyaların suya dayanım testleri sonucunda görülen sonuçlar ile empedans cihazından faydalanarak elde edilen suya dayanım dirençleri arasında korelasyon oluşturulmuştur. Ayrıca yapılan mekanik dayanım testleri ve katodik dayanım testlerinin de solventsiz poliüretan kaplamaların üzerine etkisi incelendi.

Bahsedilen tüm bu yöntemler, ortam koşullarında gerçekleşenden çok daha hızlı meydana gelmektedir. Suya dayanım testi tek başına yapıldığında kaplama direncini ve koruyucu mekanizmalarını belirlemede etkisizdir. Bu sebepten dolayı elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), kaplama performansı ve karakteristiklerini değerlendirmek için kullanılan ve ayrıca yıkıcı olmayan, çok yönlü ve hassas bir tekniktir. Kaplamaların geliştirilmesi, değerlendirilmesi ve kalite kontrolü açısından önemlidir; daha iyi korozyon koruması, daha uzun ömür ve genel kaplama optimizasyonu sağlar. Ayrıca suya dayanım testi ile korelasyon kurularak yapılan EIS test sonucunda solventsiz poliüretan kaplamalarda suya alım hesabı yapılmaktadır. Bu hesaplar, kaplamanın gözenekliliği, geçirgenliği ve nem alım davranışının belirlenmesine yardımcı olabilir. Bunların yanı sıra, kaplamanın kapasitans, direnç ve empedans değerleri hakkında bilgi sağlayabilir ve bu değerler, film yoğunluğu, yapışma ve mekanik dayanıklılık gibi fiziksel özellikleriyle ilişkilendirilebilir.

Üretilen solventsiz poliüretan endüstriyel alanda da kullanılabilecek özelliklere sahip olacaktır. Bu da Ar-Ge/sanayi iş birliğine yardımcı olacak, aynı zamanda Ar-Ge çalışmaları kapsamında yeni bir çalışma olarak da farklılık gösterecektir.

Yöntem

Solventsiz poliüretan araştırması için aşağıdaki test yöntemleri kullanılmıştır;

1. **Materyal ve Kaplamalar:** Poliüretan kaplama, çelik levhalara airless sprey yöntemiyle uygulandı ve kuruması için ortam koşullarında yedi gün bekletildi.
2. **Suya Daldırma Testi:** Geliştirilmiş çözücü içermeyen poliüretan kaplamanın daldırmaya karşı direnci, üç elektrotlu bir hücre kullanılarak değerlendirildi. Grafit, Ag/AgCl referans elektrotu ve kaplanmış çelik paneller çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Kaplanmış örnekler, 60 gün boyunca ağırlıkça %5 NaCl çözeltisine daldırıldı ve sadece EIS ölçümlerinden önce çıkarıldı. 24 saat daldırma sonrasında EIS ölçümleri, oda sıcaklığında potansiyostat kullanılarak gerçekleştirildi. Optimum parametreler belirlendi ve test üç paralel örnekle tekrarlandı. [11]
3. **Katodik Ayrışma:** Katodik Ayrışma testi, geliştirilmiş poliüretanın katodik koruma (CP) ile uyumluluğunu araştırmak amacıyla standart koşullarda gerçekleştirildi. Kasıtlı bir kusurla kaplanmış test paneli, %3 tuzlu çözelti NaCl'ye maruz bırakıldı. Kaplanmış panel, oda sıcaklığında (-1.4 V) Ag/AgCl'ye polarize edilerek 28 gün bekletildi. Test sonucunda oluşan ayrışma yarıçapı hesaplandı. [7,8,9,10]
4. **Diğer Performans Testleri:** Poliüretan kaplamanın maksimum su emilimini belirlemek için ASTM D570'ye uygun olarak su daldırma testi yapılmadan önce ISO standart numune örnekleri serbest film örneklerinden kesildi. Poliüretan olmayan filmlerin su emilimi, gravimetrik ölçümler ve Basher-Kingsbury denklemiyle karşılaştırıldı. Kaplamanın yapışma davranışı, ISO 4624 yöntemi B'ye uygun olarak su daldırmasından önce ve sonra pull-off testiyle değerlendirildi. [3,4]

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, üç farklı sertlikte solventsiz poliüretan kaplamanın suya dayanımı ve su alım etkisi elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak AWWA C 222 standardına göre

karşılaştırma yapılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca AWWA C 222 standardında yer alan katodik ayrışma testleri incelenmiştir.

Bu çalışmada, üç farklı sertlikte solventsiz poliüretan kaplamalarının su alımı üzerindeki etkisini değerlendirmek için çeşitli deneyler yapılmıştır. Öncelikle, üç farklı formülasyona sahip poliüretan kaplamalar üretilmiştir. Suya dayanım dirençleri ve su alım ölçümleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile analiz edilmiştir. AWWA C 222 kapsamında yapılan test sürelerinin, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile kısaltıldığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında her iki yöntemle de solventsiz poliüretan kaplamaların suya karşı dayanım direnci olduğu gözlemlenmiştir.

Elde edilen bulgular, solventsiz poliüretan kaplamaların suya dayanım direncinin formülasyonda kullanılan farklı hammaddelerden kaynaklı olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda kullanılan hammaddelerin poliüretan kaplamada su alımını ve bariyerleme etkisini nasıl değiştirdiği gözlemlenmiştir.

Solventsiz poliüretan kaplama sisteminin suya dayanım testi, kaplamanın suyla temasında nasıl davrandığını ve kaplamanın performansını nasıl etkilediğini anlamak amacıyla gerçekleştirildi. Bu çalışma için yapılan suya dayanım testi sonucunda solventsiz poliüretanlarda su alımı ve yüzeylerde meydana gelebilecek çatlama, delik ve gözeneklilik olmadığı gözlemlendi. Kullanılan sistemlerin endüstriyelleşmesi için suya dayanımlarının çok yüksek olması beklenmektedir. Bu sonuçlar da bu beklentiyi karşılamaktadır.

Katodik ayrıştırma test sonucunda ise aşındırma yapılan bölgeden suya maruz kalan kaplamanın çelik alt tabakayı ne kadar koruduğu değerlendirildi. Kaplama üzerine yapılan aşındırma işlemi ve suya maruziyeti sonucunda çelik yüzeyi korozyondan koruyarak uzun süreli dayanıklılık sağlamalıdır. AWWA C 222 kapsamında test sonuçları beklenen değerleri karşılamaktadır.

Sonuç olarak elektrokimyasal empedans spektroskopisinin (EIS) solventsiz poliüretan içerisinde suya dayanım ve su alımı özelliklerinde kısa süreli sonuç verdiği belirlenmiştir. Bu koşullar hem suya daldırma testleri hem de elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonucunda AWWA C 222 standardını karşılayabilmektedir. Ayrıca solventsiz poliüretan kaplamaların katodik ayrıştırma direnç etkisinin AWWA C 222 standardını karşıladığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: solventsiz poliüretan, suya dayanım, empedans, katodik ayrışma testi

Kaynakça

[1] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation, Electrochim. Acta 45 (2000) 2515–2533.

[2] F. Deflorian, L. Fedrizzi, Adhesion characterization of protective organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy, J. Adhes. Sci. Technol. 13 (1999) 629–645.

[3] J.T. Zhang, J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS, Prog. Org. Coat. 51 (2004) 145–151.

[4] J.T. Zhang, J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS, Prog. Org. Coat. 51 (2004) 145–151.

[5]. 'Steel tubes and fitting for onshore and offshore pipelines-External applied liquid polyurethane and polyurethane modified coatings', 10290, BS EN, London, UK, 2002.

[6]. S. W. Guan: 'The Selection, Application and Inspection of 100% Solids Polyurethane Coatings for Corrosion Protection', SSPC 2000 Conference, November 12–16, Nashville, TN., 2000.

[7]. 'Standard test methods for cathodic disbonding of pipeline coatings', G8-96, ASTM, Philadelphia, PA, USA, 2006.

[8]. 'Standard test method for cathodic disbonding of pipeline coatings subjected to elevated temperatures', G42-96, ASTM, Philadelphia, PA, USA, 2006.

[9]. 'Standard test method for specific cathodic disbonding of pipeline coatings', G80-88, ASTM, Philadelphia, PA, USA, 2006.

[10]. 'Standard test method for cathodic disbondment test of pipeline coatings (attached cell method)', G95-87, ASTM, Philadelphia, PA, USA, 2006.

[11]. M. kendig and J. Scully: Corrosion, 1990, 44, (1), 22–29.

SAÇ BAKIMI İÇİN İLERİ DÖNÜŞÜM KONSEPTİYLE GELİŞTİRİLMİŞ LİPOZOMAL KOZMETİK ETKEN MADDESİ: TRI-MEA™

Pınar Karacabey* & Rükan Genç Altürk

Kimya Mühendisliği Mersin Üniversitesi
pinar.krcby@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, TRI-MEA™ adıyla yeni bir ticari ürün olarak kozmetik sektörüne kazandırılmış olan yeni saç bakım aktif maddesi; ileri dönüşüm konsepti ve lipozom teknolojisinin birleştirilmesi ile ortaya çıkmıştır. TRI-MEA™' nın üretim sürecinde kısaca; biyoaktif bileşenler açısından zengin olan buğday rüşeymi ekstresi, oleik asit ile güçlendirilmiş lesitinden elde edilen lipozomlar tarafından enkapsüle edilmiştir. Böylece atık buğday rüşeyminden elde edilen ekstrenin biyoyararlanımı arttırılarak yeni bir kozmetik etken maddesi ortaya konmuştur. Bu kozmetik etken maddesinin saç özellikleri üzerindeki etkisinin incelenebilmesi için baz formülasyonlarda saç serumu, şampuan ve saç kremleri kullanılmıştır. Baz saç ürünleri, kontrol adımı olarak kullanılırken; bu baz formülasyonların içine belirlenen miktarlarda TRI-MEA™ ilavesi yapılarak, ürünün etkinlik testleri gerçekleştirilmiş ve ayrıca bu testlerden elde edilen sonuçlar, çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile desteklenmiştir. TRI-MEA™ kozmetik etken maddesi; saça koruma ve parlaklık verirken, 18-MEA yapısını taklit ederek hasarlı kütiküldeki kayıp lipitlerin boşluklarını doldurmakta ve saçın dış yapısına etki mekanizması ile doğal bir güçlendirici olarak yüksek saç koruması sağlamaktadır.

Problem Durumu

Saç, estetik güzellik arzularını karşılamada insan imajının en önemli özelliklerinden biridir. Ayrıca saç, cildi güneş, rüzgâr ve yabancı maddeler gibi dış etkenlerden koruyan bir duyu organı olarak işlev görerek vücut ısısının düzenlenmesine yardımcı olur. Saç, kütikül, korteks ve medulla adı verilen üç ana bölümden oluşur. Kütikül, korteks ve medulla tabakalarını saran dayanıklı bir dış tabaka olarak saçın dokusunun korunmasından sorumludur [1]. İnsan saçında bulunan 18-MEA (18-metil eikosanoik asit) ise saçın nemliliğini korumaya yardımcı olan bir lipidik yapıdır ve saça esneklik kazandırarak dış etkilere karşı koruma sağlar [2].

Saç büyüme hızı, şekli, rengi ve dokusu birçok faktöre bağlı olarak kişiden kişiye farklılık gösterebilir. Ancak ortak paydada değerlendirildiğinde; kütikül tabakasının çeşitli mekanik ve kimyasal işlemler nedeniyle zarar görmesi sonucunda saçlarda parlaklık ve pürüzsüzlük kaybı, kırık uç oluşumu ve kıvırcık görünüm gibi sorunlar ortaya çıkabilir [3]. Hava kirliliği, yüksek ısı uygulamaları, güneşin UV ışınları, tarama şekli ve sıklığı gibi faktörler, saç sağlığını ciddi şekilde zayıflatan etkiler gösterebilir [4]. Bu nedenle, saç sağlığının korunması; dayanıklılığının artırılması ve zarar görmüş bölgelerin onarılması veya tedavi edilmesi için doğal içerikli saç bakım ürünleri kullanımı iyi bir alternatif olarak

değerlendirilmektedir. Lipozom teknolojisi kullanılarak aktif bileşenlerin saça derinlemesine taşınması ve nüfuz etmesi sağlanarak besleyici ve onarıcı özellikler sunulabileceği bilimsel çalışmalarla kanıtlanmıştır [5,6].

Yöntem

Buğday rüşeymi ekstresi içerikli lipozomal formülasyon, ince film metodu kullanılarak hazırlanmıştır [7]. Lesitin ve oleik asit öncelikle kloroform içerisinde çözülmüştür. Ardından kloroform kontrollü bir şekilde döner buharlaştırıcıda uçurularak ince bir lipidik film tabakası oluşturulmuştur. Lipit filmi elde edildikten sonra 7.4 pH değerinde fosfat tampon (PBS) çözeltisi hazırlanmıştır. Buğday rüşeymi ekstresi ise hacimce 1:1 oranında fosfat tampon çözeltisiyle seyreltilerek tamponlanmıştır. Hazırlanan bu ekstre çözeltisi, ince film tabakasına zarar vermeden eklenmiş ve film tabakası çeperden ayrılana kadar çalkalanmıştır. Son olarak, sonikasyona tabi tutulup filtre edilerek lipozomlanmış ileri dönüşümlü buğday ekstresi olan TRI-MEA™ elde edilmiştir.

Ürünün saç davranışı üzerindeki etkinliği test etmek amacıyla çeşitli deneyler yapılmıştır. Bu testlerde, Kontrol olarak baz saç serumu, şampuan ve saç kremi kullanılmış sonrasında bu baz formülasyonlara belirlenen yüzdelerde TRI-MEA™ ilavesi yapılarak çalışmalar yürütülmüştür. Böylece saç bakım aktifinin; parlaklık, saç uçlarındaki kırılmaya karşı film etkisi, tarama sırasındaki yıpranmaya karşı direnç, kopma ve sağlamlık testi, nemli koşullar altında saç davranışı gibi çeşitli kriterler kullanılarak etkinliği değerlendirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

TRI-MEA™ isimli lipozomal saç bakım aktifinin üretimi için, öncelikle lipozomların stabilitesini artırmak amacıyla oleik asit miktarıyla ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ardından, üretim sürecini iyileştirmek amacıyla UV-Vis Spektrofotometresi, ZetaSizer ve TEM analizleri kullanılarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yeni saç bakım aktifi, istenilen özellikleri sağlayıp sağlamadığına dair yapılan karakterizasyonlarla değerlendirilmiştir. Homojen boyut ve şekillerde lipozomların başarılı bir şekilde elde edilmesinin ardından saç üzerine uygulama çalışmalarına geçilmiştir. Bu çalışmalar, TRI-MEA™ ilaveli saç bakım ürünlerinin kullanımıyla birlikte, saçların kütikül tabakasının iyileştirildiği ve bu sayede yıkama, kurutma ve tarama işlemlerinden sonra saçlarda elektriklenmenin azaldığını göstermiştir. Ayrıca, SEM analizi ile yapılan bir çalışma; TRI-MEA™'nin saç uçlarındaki kırılmaları iyileştirerek bir film etkisiyle kapladığını ortaya koymuştur. Başka bir çalışmada, saç bakım ürünlerinde bulunan TRI-MEA™'nin saçta birikme ve ağırlaştırma etkisine karşı çeşitli uygulama döngüleri kullanılarak testler yapılmıştır. Bu testlerde, ürün ile muamele edilen saçların baz şampuanla temizlenmesi sonucunda herhangi bir birikmenin oluşmadığı da SEM analiziyle kanıtlanmıştır.

Ayrıca, saç tellerindeki sağlamlığın ve dayanımın TRI-MEA™'nin etkisiyle arttırılıp arttırılamayacağı araştırılmıştır. Kontrol saç ürünleri ve TRI-MEA™ ilaveli saç ürünleri, iki aynı tip ve miktar saç demeti üzerine uygulanmış ve sonrasında; iki demetten de rastgele alınan saç teli numuneleriyle üç tekrarlı gerçekleştirilen kopma testlerinin sonucunda üretilen saç aktifinin saç sağlamlığını arttırdığı görülmüştür.

Isıl işlemin saç numuneleri üzerinde meydana getirdiği zararı önlemek adına yapılan bir diğer çalışmada, TRI-MEA™ ilaveli bir serum ile kontrol olarak kullanılan serum karşılaştırmalı olarak çalışılmış ve optik mikroskop, SEM görüntüleri ile takip edilmiştir. TRI-MEA™ ilaveli bir serum uygulanmış numunelerde kontrole kıyasla daha az ısıl işlem hasarı taşıdığı saptanmıştır.

Özetle; Yapılan uygulamalardan ve etkinlik testlerinden elde edilen sonuçlarda görülmüştür ki, TRI-MEA™ saç bakımı ürünlerinde etken madde olarak kullanıldığında saçlarda parlaklık, kabarıklık karşıtlığı, pürüzsüzlük, saç uçlarında iyileştirme, yüksek ısıya karşı koruma ve kopmaya karşı direnç gibi özelliklerde olumlu etkiler göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: lipozom, ileri dönüşüm, saç bakımı, enkapsülasyon, biyoaktif madde

Kaynakça

[1] M. Diederich, F. Muller, and C. Cerella, "Cardiac glycosides: From molecular targets to immunogenic cell death," *Biochem. Pharmacol.*, vol. 125, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1016/j.bcp.2016.08.017.

[2] L. N. Jones and D. E. Rivett, "The role of 18-methyleicosanoic acid in the structure and formation of mammalian hair fibres," *Micron*, vol. 28, no. 6, pp. 469–485, Dec. 1997, doi: 10.1016/S0968-4328(97)00039-5.

[3] S. Kaul, N. Gulati, D. Verma, S. Mukherjee, and U. Nagaich, "Role of Nanotechnology in Cosmeceuticals: A Review of Recent Advances," *J. Pharm.*, vol. 2018, pp. 1–19, Mar. 2018, doi: 10.1155/2018/3420204.

[4] T. Prasertpol and W. Tiyaboonchai, "Nanostructured lipid carriers: A novel hair protective product preventing hair damage and discoloration from UV radiation and thermal treatment," 2020, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2019.111769.

[5] S. Li *et al.*, "Liposomal honokiol promotes hair growth via activating Wnt3a/β-catenin signaling pathway and down regulating TGF-β1 in C57BL/6N mice," *Biomed. Pharmacother.*, vol. 141, no. March, p. 111793, 2021, doi: 10.1016/j.biopha.2021.111793.

[6] H. L. Xu, P. P. Chen, L. fen Wang, W. Xue, and T. L. Fu, "Hair regenerative effect of silk fibroin hydrogel with incorporation of FGF-2-liposome and its potential mechanism in mice with testosterone-induced alopecia areata," *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 48, no. July, pp. 128–136, 2018, doi: 10.1016/j.jddst.2018.09.006.

[7] P. Kesharwani, S. Md, N. A. Alhakamy, K. M. Hosny, and A. Haque, "Qbd enabled azacitidine loaded liposomal nanoformulation and its in vitro evaluation," *Polymers (Basel).*, vol. 13, no. 2, pp. 1–18, 2021, doi: 10.3390/polym13020250.

PDMS İÇERİKLİ YALITKAN KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

Nilay Gizli [1], Fatoş Koç [1,*], Selay Sert Çok [1], Bora Devrim [2], Sertan Aksoy [2] & Gamze Bilgin [2]

[1] Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
[2] Ar-Ge Uğur Soğutma Makinaları Sanayi ve Ticaret A.Ş.
fatoskoc@outlook.com

Özet

Küresel anlamda artan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talep her geçen gün artıyor olsa da enerji kayıplarını önlemek de yeni kaynak arayışı kadar önemlidir. Dolayısıyla etkin bir ısı yalıtımı, enerjinin verimli kullanımındaki en kritik noktalardan biridir. Günümüzde tüm dünyadaki soğutma ekipmanı üreticileri de, bu kaygılarla cihaz tasarımlarını etkin yalıtkanlık özelliği gösterecek şekilde geliştirmeye odaklanmışladır. Bir soğutucu ekipmanda ısıl kaybın önemli bir kısmını oluşturan cam yüzeylerin ısıl davranışlarını iyileştirmek enerji verimliliği açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, ısı iletim katsayısı düşük, oldukça gözenekli ve düşük yoğunluğa sahip silika temelli kaplamalar ile ısı yalıtım özelliği iyileştirilmiş cam yüzeylerin hazırlanması amaçlanmıştır. Kaplamalar sol-jel tekniği ile çekirdek büyütmesi ve eş-jelleşme yaklaşımları izlenerek hazırlanmıştır. Hazırlanan kaplamaların gözenek yapılanmaları ve dağılımları Taramalı Elektron Spektroskopisi (SEM) ile, yüzey özellikleri atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ile ve hidrofobiklikleri temas açısı ölçümleri ile incelenmiş olup, çok gözenekli ve homojen dağılımlı silika yapılarının hidrofobik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Laboratuvar koşullarında hazırlanan bir düzenekle, yüzeylerin ısı iletim davranışı incelenmiş ve kaplamalı yüzeylerdeki ısı kayıplarının %62.5 oranında azaldığı sonucuna varılmıştır. Bu durum malzemenin iyileştirilmiş yalıtkan davranışını kanıtlar niteliktedir.

Problem Durumu

Küresel nüfus artışı ve sanayileşmeye bağlı olarak enerji talebindeki sürekli artış ile ortaya çıkan enerji krizi ve kötüleşen çevre sorunları ciddi tehditler oluşturmaktadır [1]. Bu doğrultuda enerjinin verimli kullanılması önemli bir hedef haline gelmiş ve bu alandaki çalışmalara hız verilmiştir. Enerji kayıplarını azaltmak için ısı yalıtım malzemeleri büyük önem taşımaktadır. Bu malzemeler soğutma ve ısıtma sistemlerinin verimini artırmakta ve enerji kayıplarını azaltmaktadır [2]. Öte yandan, elektrik tüketiminden tasarruf edilmesi karbon emisyonlarının azalmasına katkıda bulunur [3]. Soğutma ekipmanlarının izolasyonu, bu cihazları üreten sanayi kuruluşları için oldukça önemli bir konudur. Günümüzde tüm dünyadaki soğutma ekipmanı üreticileri, çevreye daha az zarar vermek ve daha verimli ısı yalıtım özellikleri sağlamak için geleneksel ısı yalıtım malzemelerine alternatif olarak süper yalıtım malzemelerini yalıtım uygulamalarına entegre etmeye çalışmaktadır. Poliüretan köpük geleneksel olarak buzdolapları, dondurucular vb. metal elemanları yalıtmak için kullanılırken, cam bölümlerde yalıtım camı kullanılır [4–6]. Çok elemanlı yalıtım camları, hacim ve ağırlık artışı, karmaşık nakliye ve

zaman alıcı üretim aşamaları gibi birtakım dezavantajlara sahiptir. Öte yandan, mezogözenekli silika malzemeler, yüksek yüzey alanı, yüksek gözeneklilik (>90%) [7,8] düşük yoğunluk (0.01-0.3 g/cm3)[7,8], düşük kırılma katsayısı ve düşük dielektrik sabiti gibi üstün özelliklerinin yanı sıra düşük termal iletkenliklerinden (0.018 W/mK) [7-9] dolayı süper yalıtım malzemeleri için güçlü bir aday olarak öne çıkmaktadır [7,8]. Bu çalışmada, yüksek ısıl iletkenliğe sahip geleneksel cam yüzeylerin ısı iletim katsayısını düşürmeye yönelik bir strateji olarak PDMS içerikli kaplamaların geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Yöntem

Cam yüzeylerin ısı iletim katsayısını azaltmak için, eş-jelleşme ve çekirdek büyütmesi yaklaşımlarının birlikte benimsendiği bir sol-jel yöntemi izlenerek nano/mezogözenekli silika kaplamaları geliştirilmiştir. Sol hazırlama sürecinde, ilk olarak farklı miktarlarda SiO2 nanotanecikleri uygun çözgen içerisinde dağıtılmıştır. Daha sonra farklı fonksiyonel gruplar içeren silika kaynakları (tetraetilortosilikat (TEOS), viniltrimetilsiloksan (VTMS) ve poli(dimetilsiloksan) (PDMS)) SiO_2 nanotanecik dispersiyonuna eklenerek uygun katalizör eşliğinde hidroliz edilmiştir. Hazırlanan kaplama çözeltileri cam yüzeylere daldırma yöntemiyle uygulanarak cam yüzey üzerinde kondenzasyon aşamasının tamamlanması sağlanmıştır. Bu aşamada cam yüzeylere homojen olarak tutunması beklenen SiO_2 nanotanecikleri üzerinde çekirdek büyütmesi ile konumlanan metil ve vinil organik gruplara sahip silanlar 3 boyutlu yapının kurulmasını sağlanmıştır.

Hazırlanan ince-film kaplamalar ortam koşullarında kurutulduktan sonra kimyasal tanımlamaları FTIR spektrofotometresi ve morfolojik ve yüzey özellikleri ise SEM ve AFM analizleri ve temas açısı ölçümleri ile açığa çıkarılmıştır. Hazırlanan yüzey kaplamalarının ısı yalıtım özelliklerini belirlemek için bir deney düzeneği tasarlanmıştır. Bu tasarımda, çevre izolasyonu sağlanmış ve içi soğutulmuş kutu üzerine 10x6 cm boyutlarında bir boşluk açılmıştır. 10x15 cm boyutlarında hazırlanan camlar boşluk üzerine yerleştirilmiş ve çevresi izole edilmiştir. Camın 15 cm üzerine 100 W gücünde ısınmış bir ampül yerleştirilerek 20 dakika boyunca kutu içerisinden ve cam yüzeyinden sıcaklık ölçümü alınmıştır. Yüzeylerin ısı iletim katsayıları ise sıcak-plaka tekniğiyle belirlenecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada cam yüzeylerin ısı yalıtım performansını iyileştirmek için PDMS içerikli silika temelli kaplamalar geliştirilmiştir. Oluşturulan PDMS içerikli kaplamaların kimyasal, morfolojik yapılanmaları ile yüzey enerji özellikleri bir dizi karakterizasyon teknikleri ile açığa çıkarılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda hazırlanan yalıtkan kaplamalarının;

- SEM görüntülerinden mezo boyutlu ve homojen dağılımlı gözeneklere sahip, iyi tanımlanmış üç boyutlu silika ağ yapısından oluştuğu,

- AFM taramaları ile yüzey topografyasının SEM görüntülerini destekler nitelikte ve yüzey pürüzlülüğüyle ilgili olan Rq ve Sq değerinin ise sırasıyla 135 nm ve 114 nm olduğu,

- Temas açısı ölçümleri ile tüm kaplamalı yüzeylerin hidrofobik davranış sergilediği ve temas açısı değerlerinin 130° ve 150° aralığında değiştiği, dolayısıyla bazı örneklerin süperhidrofobik olarak nitelendirilebileceği sonucuna varılmıştır. Yüzeylerin sahip olduğu bu süper-hidrofobikliğin getirdiği su tutmaz davranışın aynı zamanda potansiyel buzlanma önleyici bir etkisinin olduğu da gözlemlenmiştir.

Yüzeylerin ısı yalıtım özelliklerin incelendiği çalışmada ise, 10x15 cm boyutlarına sahip kaplanmış ve kaplanmamış camların kullanıldığı özel düzenek kutu içerisinde başlangıç sıcaklıkları aynı olacak şekilde set edilmiş (iç ortam sıcaklığı 22°C ve dış ortam sıcaklığı 26°C) ve 20 dakika süre boyunca oluşan sıcaklık farkları; kaplama olmayan camlarda 0.8°C, kaplama uygulanmış olanlarda ise 0.3°C olarak ölçülmüştür. Bu durum cam yüzeylerdeki ısı kayıplarında %62.5 değerinde bir azalmaya karşılık gelmektedir.

Bu çalışma, PDMS içerikli kaplamaların ısı yalıtım uygulamalarında kullanılabileceği konusunda ümit verici sonuçlar vermektedir. Üretilen bu kaplamaların üstün ısı yalıtım performanslarının yanı sıra kolay uygulanabilirliği ve düşük maliyet gibi özellikleri endüstriyel uygulamalar açısından da oldukça cazip kılacak niteliktedir. Bu çalışmanın devamı olarak, cam yüzeylere düşük ısıl iletkenlik özellikleri ile birlikte şeffaf görünüm sağlayacak modifikasyonların yapılması planlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Isı yalıtımı, Yalıtkan kaplamalar, Gözenekli silika kaplamalar, Sol-jel yöntemi.

Kaynakça

[1] G7-Climate, E. and E.M.' C. I . Joint Action: Advancing the Climate, Energy and Environment Agenda Together; 2022.

[2] M. Krarti, Advanced Building Energy Efficiency Systems, 2018. doi:10.1016/b978-0-12-849869-9.00002-8.

[3] IEA, Multiple Benefits of Energy Efficiency, Paris, 2019. https://www.iea.org/reports/multiple-benefits-of-energy-efficiency.

[4] N. Hossieny, S.S. Shrestha, O.A. Owusu, M. Natal, R. Benson, A. Desjarlais, Improving the energy efficiency of a refrigerator-freezer through the use of a novel cabinet/door liner based on polylactide biopolymer, Applied Energy. 235 (2019) 1–9. doi:10.1016/j.apenergy.2018.10.093.

[5] A. Fangareggi, L. Bertucelli, Thermoset insulation materials in appliances, buildings and other applications, Thermosets: Structure, Properties and Applications. (2012) 254–288. doi:10.1533/9780857097637.2.254.

[6] J.A. Pisipati, J. S.; Godbey, Performance of Carbon Black-Containing Polyurethane Foam in Domestic Refrigerators, Journal of Cellular Plastics. 32 (1996). https://doi.org/10.1177/0021955X9603200202.

[7] A. Soleimani Dorcheh, M.H. Abbasi, Silica aerogel; synthesis, properties and characterization, Journal of Materials Processing Technology. 199 (2008) 10–26. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060.

[8] H. Maleki, L. Durães, A. Portugal, Synthesis of lightweight polymer-reinforced silica aerogels with improved mechanical and thermal insulation properties for space applications, Microporous and Mesoporous Materials. 197 (2014) 116–129. doi:10.1016/j.micromeso.2014.06.003.

[9] Wang, J.; Petit, D.; Ren, S. Transparent Thermal Insulation Silica Aerogels. Nanoscale Adv. 2020, 2, 5504–5515, doi:10.1039/d0na00655f.

CİS,CİS-MUKONİK ASİDİN SULU ÇÖZELTİLERDEN AYIRILMASI

Şah Ismail Kırbaşlar [1,*], Ismayil Isayev [2], Özge Demir [3] & Aslı Gök [4]

[1] Iüc Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü. Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Kimya Mühendisliği Bölümü Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Mühendislik Fakültesi
[3] Kimya Mühendisliği Bölümü Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[4] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
kirbaslar@iuc.edu.tr

Özet

cis,cis-Mukonik asit, ticari olarak önemli kimyasal maddelerin sentezi için öncü olarak kullanılan, katma değeri yüksek bir fermantasyon ürünüdür. Bu nedenle, fermantasyon sıvısından geri kazanılması esastır. Bu çalışmada, *cis,cis*-mukonik asidin adsorpsiyon yoluyla sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması ilk kez incelenmiştir. *cis,cis*-Mukonik asit sulu çözeltisinden Amberlit IRA-67 (IRA-67), Amberlit XAD-4 (XAD-4), Amberlit A-21 (A-21) ve aktif karbon (AC) ile uzaklaştırılmıştır. *cis,cis*-Mukonik asidin adsorbsiyonunun kinetik davranışı incelenmiştir. Asidin adsorbanlar üzerindeki dağılımı, iki parametreli izoterm modeli ile araştırılmıştır. Asit konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi önemli adsorpsiyon parametrelerini optimize etmek için Yanıt Yüzeyi Metodu merkezi kompozit tasarımı kullanılmıştır. Merkezi kompozit tasarımı ile optimum değerlere IRA-67 için 994,70 mg L-1 asit konsantrasyonu, 0,08 g adsorban miktarı ve 300,2 K sıcaklıkta, XAD-4 için 994,70 mg L-1 asit konsantrasyonu, 0,05 g adsorban miktarı ve 301,2 K sıcaklıkta, A-21 için 994,70 mg L-1 asit konsantrasyonu, 0,08 g adsorban miktarı ve 300,2 K sıcaklıkta, AC için 994,70 mg L-1 asit konsantrasyonu, 0,08 g adsorban miktarı ve 299,2 K sıcaklıkta ulaşılmıştır.

Problem Durumu

Doymamış dikarboksilik asitler, yapısında bulunan çifte bağları, terminal karboksilik grupları ve yüksek reaktiviteleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. *cis,cis*-Mukonik asit, 2,4-heksanadiendioik asit olarak bilinen, önemli derecede ilgi çeken doymamış bir dikarboksilik asittir. Üç izomeri vardır (*cis,cis*-mukonik asit (ccMA), *cis,trans*-mukonik asit ve *trans,trans*-mukonik asit). Birbirlerinden yalnızca yapısal olarak karbon çift bağının konfigürasyonuna bağlı olarak farklılık gösterirler [1]. ccMA, reaktif dikarboksilik grubu ve konfigüre çift bağı nedeniyle çeşitli reaksiyonlarda yer alabilir. Ayrıca ccMA, naylon-6,6, biyoplastik, sentetik reçine, ilaç, biyolojik olarak parçalanabilen polimerler ve kozmetik endüstrisinde kullanılan ticari olarak önemli yapı taşı kimyasallardan olan adipik, terapatik asit ve trimellitik asitlerin sentezinde öncü olarak kullanılır [2].

Amberlite IRA-67 (IRA-67), Amberlite A-21 (A-21) ve Amberlite XAD-4 (XAD-4), karboksilik asitleri ayırmak için yaygın olarak kullanılan zayıf bazik anyon değiştiricilerdir [3]. IRA-67, akrilik matrisli ve üçüncül amin fonksiyonel grubuna sahip makro gözenekli bir reçinedir [4]. A-21, polistiren matrisli makro gözenekli bir reçinedir ve fonksiyonel grubu dimetil amindir [5]. A-21, makro gözenekli yapısı nedeniyle büyük moleküllerin penetrasyonuna olanak sağlar. XAD-4 polistiren benzen yapısına

sahiptir. XAD-4, geniş yüzey alanı ve oldukça gözenekli yapısı nedeniyle ilgilenilen ürünü verimli bir şekilde adsorbe edebilir [6]. Fakat farklı olarak, yapısında yüzey aktif grubu yani fonksiyonel grubu yoktur. Bu nedenle, XAD-4 hidrofobik bileşiklerle etkileşimde daha başarılıdır. Ancak, ilgilenilen bileşik hidrofilik ise, uzaklaştırma verimliliğini artırmak için adsorban yüzeyine bazı uygun aktif gruplar eklenebilir [7]. Zayıf bazik anyon değiştiricilere benzer şekilde, aktif karbon (AC) da organik maddelerin uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir. AC, yüzeyinde çok sayıda gözenekli yapıya sahiptir. AC amfoterik özelliklere sahiptir. Başka bir deyişle, hem asidik hem de bazik bileşikleri adsorbe edebilir. Şimdiye kadar AC, amin fonksiyonel grubu aracılığıyla iyon değişimi ve elektrostatik etkileşimler yoluyla çeşitli karboksilik asitleri adsorbe etmiştir.

Literatürde ccMA asidin saflaştırılmasına yönelik çok az sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmada, ccMA'din IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile sulu çözeltisinden adsorbsiyon ile ayırmak amaçlanmıştır.

Yöntem

ccMA başlangıç konsantasyonu 0,007 mol kg-1 olarak seçilmiştir. ccMA çözeltisinden 15 mL alındı ve cam erlenlerde uygun miktardaki adsorbanlarla birleştirildi. Karışımlar bir çalkalayıcıda 2 saat çalkalandı. Daha sonra erlenler çalkalayıcıdan alınarak membran filtre ile süzüldü. ccMA çözeltileri süzüldükten sonra sıvı kısımdan bir şırınga ile numuneler alındı ve asit konsantrasyonları 0,01 M NaOH çözeltileri ile titre edilerek belirlendi. Adsorplanan ccMA miktarları kütle denkliğinden hesaplanarak bulundu.

Kinetik çalışma için; 10 mL ccMA çözeltisi (0,007 mol kg-1) 0,05 g adsorban ile karıştırılarak belirli bir sürede (3, 5, 10, 15, 20, 30, 45 ve 60 dakika) çalkalayıcıda karıştırıldı. İzoterm çalışmasında ise; ccMA konsantrasyonları 0,003 mol kg-1 (426,3 mg L-1) ile 0,007 mol kg-1 (994,7 mg L-1) aralığında değiştirilmiş olup, adsorban miktarı sabit tutulmuştur. Adsorban dozu çalışması için, adsorban miktarları, bu süre boyunca başlangıç asit konsantrasyonu sabit tutularak 0,05 g ila 0,09 g arasında değiştirildi. Sıcaklık çalışması için ise deneyler 298,2, 308,2 ve 318,2 K' da gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon prosedürü için tasarım matrisindeki eksik boşluklar, Yanıt Yüzey Metodunun (RSM)' nin önerildiği gibi doldurulmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi (qe, mg g-1) Eşitlik (1) den belirlendi:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m}$$

Eşitlikte V (L) çözelti hacmidir, m (g) adsorban miktarıdır, Ci (mg L-1) ve Ce (mg L-1) sırasıyla başlangıçtaki ve dengedeki ccMA konsantrasyonudur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Adsorpsiyon kapasitelerinde 20. dakikadan sonra önemli bir değişiklik olmadığı için denge 20 dakika içinde kurulmuştur. Kısa sürede dengeye ulaşılması ccMA'nın adsorpsiyon yöntemi ile hızlı bir şekilde ayrılması için umut vericidir. İlk başta, adsorban yüzeyindeki boş alanlar nedeniyle adsorpsiyon işlemi hızlı gerçekleşmiştir. Bir süre sonra, adsorban yüzeyindeki mevcut bölgeler asit ile dolmuştur ve sulu çözeltideki ccMA konsantrasyonu azalmıştır.

ccMA'nın adsorpsiyon davranışını yöneten mekanizmayı bulmak için deneysel verilere kinetik modeller uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon işleminin nasıl gerçekleştiğini belirler. ccMA'nın adsorpsiyon kinetiği, Pseudo-birinci derece, Pseudo-ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon modelleri ile incelenmiştir.

ccMA'nın adsorbanlar üzerine adsorpsiyon davranışı en iyi Langmuir, Freundlich ve Halsey modelleri tarafından tanımlanır, çünkü bu modellerin korelasyon katsayıları (R2=1) yüksektir. Ayrıca Jovanovich ve Temkin modelleri, korelasyon katsayıları (R2=0,98) oldukça yüksek olduğundan, adsorpsiyon davranışını tanımlamada etkilidir.

Dubinin-Radushkevich ve Harkin-Jura modellerinin, korelasyon katsayıları (R2=0,93) oldukça düşük olduğu için adsorpsiyon davranışını açıklamakta yetersiz kalmışlardır.

IRA-67 için optimum koşullar; 994,70 mg L-1 asit konsantrasyonu, 0,08 g adsorban miktarı ve 300,2 K sıcaklıktır. XAD-4 için; 994,70 mg L-1 asit konsantrasyonu, 0,05 g adsorban miktarı ve 301,2 K sıcaklıktır. A-21 için; 994,70 mg L-1 asit konsantrasyonu, 0,08 g adsorban miktarı ve 300,2 K sıcaklıktır. AC için ise; 994,70 mg L-1 asit konsantrasyonu, 0,08 g adsorban ve 299,2 K sıcaklıktır. Değişkenlerin optimizasyonundan sonra, güvenilirliği doğrulamak için son bir test yapıldı ve hatanın % 2'den az olduğu bulundu.

Adsorpsiyon sürecinin negatif entropi değişimi göstermesi, adsorpsiyon işlemi sırasında artan düzenliliği göstermiştir. IRA-67, XAD-4 ve AC için reaksiyonun ekzotermik olduğu negatif entalpi değişimi ile görülmüştür. Serbest Gibbs enerji değişimi, bir adsorpsiyon işleminin kendiliğin olup olmadığını ortaya çıkarır ve daha yüksek bir negatif değer, enerjik olarak daha uygun bir adsorpsiyonu işaret eder. Gibbs enerji değişimine ilişkin hesaplamalar, ürün oluşumu için termodinamik engeli göstermektedir. Pozitif serbest Gibbs enerji değişimleri, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olmadığını göstermiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda, $\Delta G0$ değerleri artmıştır, bu da reaksiyonların daha yüksek sıcaklık için uygun olmadığını göstermektedir. Deneysel olarak bulunan adsorpsiyon kapasiteleri qe IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC için sırasıyla 96,62, 97,33 , 96,62 ve 97,33 bulunmuştur. Bu değerler modelle hesaplanan değerlerle oldukça yakındır. Pseudo-ikinci derece modelden tahmin edilen değerler, hesaplanan değerlere uyumlu sonuçlar vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, cis,cis-mukonik asit, Amberlit IRA-67, Amberlit XAD-4, Amberlit A-21 ve aktif karbon.

Kaynakça

1. Carraher JM, Matthiesen JE, Tessonnier JP (2016) Comments on "Thermodynamics of cis,cis-muconic acid solubility in various polar solvents at low temperature range." J Mol Liq 224:420–422. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.125.

2. Xie NZ, Liang H, Huang RB, Xu P (2014) Biotechnological production of muconic acid: Current status and future prospects. Biotechnol Adv 32:615–622. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.04.001.

3. Yousuf A, Bonk F, Bastidas-Oyanedel JR, Schmidt JE (2016) Recovery of carboxylic acids produced during dark fermentation of food waste by adsorption on Amberlite IRA-67 and activated carbon. Bioresour Technol 217:137–140. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.035.

4. Víctor-Ortega MD, Ochando-Pulido JM, Martínez-Férez A (2016) Phenols removal from industrial effluents through novel polymeric resins: Kinetics and equilibrium studies. Sep Purif Technol 160:136–144. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.023.

5. Hubicki Z, Wołowicz A (2009) Adsorption of palladium(II) from chloride solutions on Amberlyst A 29 and Amberlyst A 21 resins. Hydrometallurgy 96:159–165. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.10.002.

6.Ozdemir S, Kılınç E, Acer Ö, Soylak M (2021) Simultaneous preconcentrations of Cu(II), Ni(II), and Pb(II) by SPE using E. profundum loaded onto Amberlite XAD-4. Microchem J 171:. https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106758.

7. Li C, Xu M, Sun X, et al (2013) Chemical modification of Amberlite XAD-4 by carbonyl groups for phenol adsorption from wastewater. Chem Eng J 229:20–26. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.090.

YÜKSEK SERBEST HACİMLİ ÖZGÜN POLİMER MEMBRAN YAPILARIN DOĞAL GAZDAN CO_2 AYRIMI İÇİN İNCELENMESİ

Tuğba Baysal [1], Aysa Güvensoy-Morkoyun [2], Sadiye Velioğlu [1,*], Göktuğ Ahunbay [3], Şerife Birgül Ersolmaz [2], Denis Bezgin [4], Victoria Ryzhikh [5] & Alexander Kuznetsov [6]

[1] Nanobilim ve Nanoteknoloji Gebze Teknik Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
[3] 34070 Montpellier Place Bouschet De Bernard
[4] 119991 Moskova 6 A. V. Topchiev Petrokimyasal Sentez Enstitüsü, Ras
[5] 119991 Moskova A. V. Topchiev Petrokimyasal Sentez Enstitüsü, Ras
[6] 117393, Moskova Enikolopov Sentetik Polimerik Malzemeler Enstitüsü, Ras
sadiyevelioglu@gtu.edu.tr

Özet

Endüstriyel gaz ayırma uygulamalarında çoğunlukla camsı polimerlerden hazırlanmış membranlar kullanılmaktadır. Camsı polimerlerden poliimidler, ısıl ve mekanik dirençleri ve gaz ayırma özellikleri bakımından öne çıkmaktadır. Sahip oldukları bu avantajlara rağmen, plastikleşmeye ve yaşlanmaya karşı hassas olmaları poliimidler üzerinde daha detaylı çalışmaların yapılması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Kimyasal yapılarında yapılacak küçük bir düzenleme ya da değişiklik gerek gaz ayırma özelliklerinin arttırılmasında gerekse sahip oldukları bu dezavantajların ortadan kaldırılmasında önemli ölçüde bir rol oynamaktadır. Bu sebeple, poliimid sentezi için özgün monomerlerin tasarımı giderek hız kazanmıştır. Bu çalışmada, yüksek serbest hacimli bir polimer ailesinin, spiro-bis-inden (SBI) yapısı içeren PIM-poliimidlerin, doğal gazdan CO_2, O_2 ve N_2'i ayırma performansı moleküler simülasyon yöntemleriyle araştırılmıştır. Uygulanan moleküler simülasyon yönteminin başarısı, literatürde sıklıkla poliimid sentezinde kullanılan monomerlerin simülasyon verisi ile deneysel verinin karşılaştırılması sonucu gözlenen uyum yardımıyla gösterilmiştir. Seçilen polimer matrislerinde gözlenen CO_2 adsorpsiyonu kaynaklı değişimler, radyal dağılım fonksiyonu ve ulaşılabilir kısmi serbest hacim analizleri ile incelenmiştir. PIM-poliimidlerinin gaz ayırma potansiyeli ve plastikleşmeye karşı direnci ortaya konulmuştur.

Problem Durumu

Polimerik gaz ayırma membranlarında gaz geçirgenliği ve seçiciliği arasında bir ödünleşme bulunmaktadır ve bu durum Robeson tarafından üst sınır doğrusu ile tanımlanmıştır [1]. Ayrıca, plastikleşme sebebiyle yüksek basınçlarda gaz karışımları için düşük seçicilik değerleri elde edilirken, fiziksel yaşlanma nedeniyle zamanla geçirgenlik değerlerinde azalma görülmektedir. Gaz ayırma membran geliştirme çalışmaları bu sorunları çözmek üzerine yoğunlaşmıştır. Hem yüksek geçirgenlik ve seçicilik sergileyecek hem de plastikleşmeye ve yaşlanmaya dirençli özgün polimer arayışları devam etmektedir. Son yıllarda öne çıkan içsel mikro gözenekli polimer (PIM)'ler sahip oldukları yüksek

serbest hacimleri ve ayarlanabilir omurga yapıları nedeniyle yüksek gaz ayırma performansı potansiyeli sunmaktadırlar.

Moleküler simülasyon yöntemleri son yıllarda polimerik membranların dinamiklerini anlamak ve gaz ayırma özelliklerini tahmin etmek için sıklıkla kullanılmaktadır. CO_2'in polimerler üzerindeki plastikleşme etkisinin moleküler simülasyon yöntemleri ile önceden tahmin edilebilmesi ve ayırma performansının hesaplanabilir olması, ticari uygulamalara yönelik yüksek performans gösterecek yeni membran malzemeleri geliştirilebilmesi için önemli bir araç olarak ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada, yüksek serbest hacimli özgün PIM-poliimid (PIM-PI) membranların doğal gazdan çeşitli gazları ayırma performanslarını ve plastikleşme davranımlarını araştırmak için moleküler simülasyon yöntemlerinden yararlanılmıştır.

Yöntem

PIM-PI yapısını oluşturmak için özgün dianhidrit monomeri olarak spiro-bis-inden (SBI) yapısı seçilmiştir. Bu yapıya ilaveten sıklıkla kullanılan 6FDA (hekzafloroisopropiliden diftalik anhidrit) ve BPDA (bifeniltetrakarboksilik dianhidrit) dianhidritleri ile DETDA (dietil-metadiamine toluen) ve DAM (diamino mesitilen) diaminlerini içeren SBI-DETDA, SBI-DAM, 6FDA-DETDA ve BPDA-DETDA poliimidleri incelenmiştir. Monte Carlo (MC) ve moleküler dinamik (MD) simülasyonları, GAFF [2] kuvvet alanından yararlanarak LAMMPS simülasyon programında [3] gerçekleştirilmiştir. Material Studio programındaki "Amorphous Cell" modülü yardımıyla 4 ile 6 arasında değişen zincir sayısına (her biri 40 tekrar birimi), yaklaşık 50 Å kenar uzunluğuna sahip kübik simülasyon hücreleri hazırlanmıştır. Paketlenen yapıların dengelenmesi için polimerin nihai yoğunluğu deneysel yoğunluğa yaklaşana kadar bir dizi MD adımı uygulanmıştır [4]. CO_2adsorpsiyonu kaynaklı hacim değişimi ve plastikleşmeyi modelleyebilmek için, adsorplanan gaz molekül sayısı değişmeyene kadar adsorpsiyon-dengeleme döngüsü uygulanmıştır [5, 6]. Yapılar dengelendikten sonra zincirler arası mesafe, dihedral açı dağılımı, kısmi serbest hacim (FFV) gibi yapısal özellikler tahmin edilmiştir. CO_2molekülünün ulaşabileceği kısmi serbest hacim bilgisi polimerin plastikleşme davranışı hakkında moleküler düzeyde bilgi vermektedir [7]. Simülasyon metodolojisini doğrulamak için, öncelikle, 6FDA-DETDA ve BPDA-DETDA poliimidleri hazırlanmış ve simülasyon yardımıyla gaz ayırma özellikle tahmin edilerek deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Moleküler simülasyonda izlenilen yol deneysel çalışmalar ile doğrulandıktan sonra özgün SBI dianhidridi ile hazırlanan poliimidlerin performansı ortaya konulmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Toplamda paketlenen 6 farklı matris üzerinden 6FDA-DETDA ve BPDA-DETDA poliimidleri için hesaplanan yoğunluk değerleri deneysel yoğunluklar ile örtüşmektedir. SBI-DETDA ve SBI-DAM poliimidleri için de aynı metodoloji izlenerek sırasıyla 1.116 ve 1.155 g/cm^3yoğunluk değerleri ve % 24.6 ve % 23.1 kısmi serbest hacim (FFV) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler 6FDA-DETDA (% 22.4) ve BPDA-DETDA (% 22.6) poliimidlerinin sahip olduğu FFV'den daha yüksektir. Bu sonuçlar SBI dianhidridinin sahip olduğu yüksek serbest hacmi doğrulamaktadır. Ayrıca, CO_2adsorpsiyon kapasitesinin, şişmiş poliimid yapısının FFV değerine bağlı olduğu görülmüştür. Bu sebeple benzer

FFV değişimi gösteren yapılar benzer CO_2adsorpsiyon konsantrasyonu sergilemiştir. Buna bağlı olarak, CO_2ve poliimid yapısı üzerindeki seçilen adsorpsiyon bölgeleri arasındaki etkileşimler, RDF verilerinin de gösterdiği gibi adsorpsiyon kapasitesine önemli bir katkı sağlamaktadır. Her poliimidin CO_2 adsorpsiyonu kaynaklı şişme davranışı imid bağının dihedral açı dağılımı ile açıklanmıştır. Daha geniş dağılım sergileyen yapıların polimer omurgası daha esnek bir durumda iken, dar dağılıma sahip olanların daha sert bir omurgaya sahip olduğu gösterilmiştir. Son olarak, 6FDA-DETDA ve BPDA-DETDA için hesaplanan CO_2, CH_4, O_2 ve N_2adsorpsiyon ve difüzyon katsayıları, 35ºC ve 10 bar'da ölçülen deneysel değerlerle uyumlu bulunmuştur. Bu da bize SBI-DETDA ve SBI-DAM için hesaplanan değerlerin güvenirliğini göstermektedir. SBI-DETDA ve SBI-DAM poliimidlerinde, sahip oldukları sert omurga (dar imid bağı dihedral açı dağılımı) sebebiyle yüksek basınçlarda (40 bar) FFV değerinde sınırlı artış gözlemlenmiştir. Bu sebeple, CO_2adsorpsiyon kapasiteleri 6FDA-DETDA ve BPDA-DETDA poliimidlerine kıyasla daha az bulunmuştur. Ancak sahip oldukları yüksek FFV sebebiyle, düşük basınçlarda her bir gaz için yüksek adsorpsiyon sergilemişlerdir. Öte yandan difüzyon davranımları karşılaştırıldığında, SBI-DETDA poliimidi, içerdiği SBI dianhidridine rağmen diğer DETDA içeren poliimidler ile benzer gaz difüzyonuna sahipken, SBI-DAM poliimidi birbirine bağlı serbest hacme sahip olmasından dolayı her bir gaz için yaklaşık iki kat fazla gaz difüzyonu sergilemiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) (Proje No. 220N057) ve Rusya Temel Bilimler Vakfı (RFBR) (Proje No. 21-58-46011) tarafından desteklenmiştir. Moleküler simülasyonlar Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi'nde (UHeM) (Proje No. 1006172019) gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gaz ayırma membranları, PIM, Poliimid, Doğal gaz saflaştırma, Moleküler Simülasyon.

Kaynakça

1. Robeson, L. M., (1991). Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes, J. Membr. Sci., 62: 165-185.
2. Wang, J., Wolf, R. M., Caldwell, J. W., Kollman, P. A., Case, D. A. (2004). Development and Testing of a General Amber Force Field, J. Comp. Chem., 25 (9): 1157-1174.
3. Plimpton, S. (1995). Fast Parallel Algorithms for Short-range Molecular Dynamics, J. Com. Phys., 117 (11): 1-19.
4. Larsen, G. S., Lin, P., Hart, K. E., Colina, C. M. (2011). Molecular Simulations of PIM-1-like Polymers of Intrinsic Microporosity, Macromolecules, 44 (17): 6944-6951.
5. Velioğlu, S., Ahunbay, M. G., Tantekin-Ersolmaz, S. B. (2012). Investigation of CO2-induced Plasticization in Fluorinated Polyimide Membranes via Molecular Simulation, J. Membr. Sci., 417: 217-227.
6. Velioğlu, S., Ahunbay, M. G., Tantekin-Ersolmaz, S. B. (2016). Propylene / propane plasticization in polyimide membranes, J. Membr. Sci., 501: 179-190.

7. Balçık, M., Ahunbay, M. G. (2018). Prediction of CO2-induced plasticization pressure in polyimides via atomistic simulations, J. Membr. Sci., 547: 146-155.

LİMEKUAT KABUKLARININ ULTRASES-DESTEKLİ VAKUM KURUTMA YÖNTEMİ İLE KURUTULMASI VE KALİTE ÖZELLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Veranur Güngör*, Seray Pehlivan & Murat Özdemir

Kimya Mühendisliği Gebze Teknik Üniversitesi
v.gungor2020@gtu.edu.tr

Özet

Bir narenciye türü olan limekuat (*Citrofortunella x Floridana)*, misket limonu ve kumkuatın yeni bir melez türü olup, yeşilimsi sarı renkte ve küçüktür. Fenolik bileşikler ve C vitamini açısından zengindir. Bu sebeple, takviye edici gıda olarak kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Kurutma işlemi gıdaların nem içeriğini azaltmakta, stabilitesini arttırmakta ve raf ömrünü uzatmaktadır. Kurutma işleminde uygulanan sıcaklık ve süre gıdaların besin değerinin korunmasında önemli bir faktördür. Bu sebeple, klasik kurutma yöntemlerinin yanında daha gelişmiş kurutma yöntemlerinin kullanımı önem kazanmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan hibrit kurutma yöntemi ise ultrases-destekli kurutma yöntemidir. Bu kurutma yönteminde, ultrasonik dalgalar ve vakum kurutma yönteminin birleştirilmesiyle kurutma hızının artırılması, kurutma süresinin kısaltılması ve enerji tasarrufu hedeflenmektedir.

Bu çalışmada, limekuat kabuklarının kurutulmasında en uygun kurutma yönteminin belirlenmesi amacıyla dört farklı kurutma yöntemi (kurutma fırınında kurutma, vakum altında kurutma, ultrases-destekli ve desteksiz vakum kurutma) kullanılmış, numunelerin kurutma davranışı ve kurutma kinetikleri incelenmiş olup, kurutulmuş ürünlerin fiziksel özellikleri (renk ve tekstür) ile rehidrasyon kapasiteleri belirlenecektir.

Ultrases-destekli vakum kurutma yöntemi, vakum altında kurutmaya göre %8, ultrases-desteksiz vakum kurutmaya göre %15 ve kurutma fırınında kurutmaya göre %21 daha hızlı kurutma sağlamış, kurutma fırınında kurutma yöntemine göre %79, vakum altında kurutma yöntemine göre %73 ve ultrases-desteksiz vakum kurutma yöntemine göre %15 daha az enerji tükettiği belirlenmiştir.

Problem Durumu

Bir narenciye türü olan limekuat, boyut ve şekil olarak kumkuata koku ve tat özellikleri bakımından misket limonuna daha yakındır. İnce kabuklu, hoş bir aromaya sahip, acı-tatlı-ekşi bir tadı vardır. Fenolik bileşikler ve C vitamini bakımından zengindir (Güney ve ark., 2015; Lubinska-Szczygeł ve ark., 2018). Taze, kurutulmuş, diğer yiyecek ve içeceklerin içine konularak tüketilebilmektedir. Limekuat kabuğu; yiyecek ve içeceklere narenciye aroması olarak, marmelat, reçel ve jöle olarak, kek ve turtalarda aroma verici veya dekorasyon amacıyla kullanılmaktadır (Güney ve ark., 2015). Salata

soslarına ve çorbalara limon yerine, pişmiş sebze ve balıklara garnitür olarak eklenmektedir (Ağalar ve Temiz, 2021). Gıdalara uygulanan kurutma işlemi, gıdaların nem miktarını azaltarak mikroorganizmaların büyümesini engeller, enzimlerin aktivitesini azaltır, kimyasal bozulma reaksiyonlarının reaksiyon hızını düşürür. Bu nedenle nem içeriğinin azaltılması ilkesine dayanan kurutma, gıdalardaki mikrobiyolojik ve kimyasal bozulmaları engelleyerek ürünün raf ömrünü artırır.

Bu çalışmada, limekuat kabuğunun kurutulmasında geleneksel yöntemlere alternatif olan ultrases-destekli vakum kurutma yöntemi kullanılmıştır. Ultrases-destekli vakum kurutma, ultrasonik dalgalar ve vakum kurutma yönteminin birleştirilmesiyle kurutma hızının artırılmasını, kurutma süresinin kısaltılmasını ve tüketilen enerjinin azaltılmasını hedefleyen alternatif bir kurutma yöntemidir (Souza da Silva ve ark., 2019).

Literatürde turunçgillerin klasik kurutma yöntemleri ile kurutulduğu çeşitli çalışmalar mevcuttur. Ancak limekuat kabuğunun kurutulması ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmanın ana amacı, limekuat kabuğununun kurutma fırınında, vakum altında, ultrases-destekli ve desteksiz vakum yöntemleri ile kurutulması, kurutma davranışının incelenmesi ve kurutma kinetiğinin belirlenmesi ile kurutulmuş ürünlerin fiziksel özelliklerinin (renk ve tekstür) ve rehidrasyon kapasitelerinin tespit edilmesi konusundaki çalışmaları içermektedir.

Yöntem

Taze limekuatlar, Antalya'daki yerel bir narenciye üreticisinden temin edilmiş ve aynı gün soğutmalı bir araç ile taşınmıştır. Limekuatlar deiyonize su ile 5 saniye süreyle yıkanmış, kağıt havlu ile kurulanmıştır. Bir meyve soyacağı ile ince olarak soyulan limekuat kabukları, daha sonra 1 cm2 ebatlarında kesilmiştir. Limekuat kabukları 105

°C sıcaklıktaki kurutma fırınında kurutularak nem içerikleri belirlenmiştir. Her bir kurutma yöntemi için 10 ± 0.1 g olarak tartılan numuneler 60°C sıcaklıkta dört farklı yöntemle (kurutma fırınında kurutma, vakum altında kurutma, ultrases-destekli ve desteksiz vakum kurutma) kurutulmuştur.

Kurutma fırınında ve vakum altında kurutma işlemlerinde numuneler petri kabına konulmuş, ultrases-destekli ve desteksiz vakum kurutma işleminde numuneler nuçe erlenine yerleştirilmiş ve ağzı hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Daha sonra sıcaklık kontrollü ultrasonik banyoda (50-60 Hz, 240 W) sonikasyona tabi tutulmuştur. Ultrases kaynaklı sıcaklık değişiklikleri sisteme yerleştirilen dijital bir termometre ile elektronik olarak takip edilmiştir (Chen ve ark., 2020).

Ultrases-destekli ve desteksiz vakum kurutma yöntemlerinde her 30 dakikada, kurutma fırınında yapılan kurutma işleminde her 60 dakikada vakum altında yapılan kurutma işleminde her 180 dakikada bir hassas terazi ile numune tartımları yapılmıştır. Bütün kurutma yöntemlerinde numune ağırlıkları sabit tartıma gelene kadar kurutma işlemine devam edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Limekuat kabuklarının başlangıç nem değeri (%78,6, yaş ağırlık) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$N = ((Y – K) / Y) \times 100$

N = nem içeriği (%)

Y = yaş ağırlık (g)

K = kuru ağırlık (g)

Her bir kurutma yöntemi ile kurutulan numunelerin zamana karşı nem içeriklerini gösteren kurutma grafikleri çizilmiştir. Kurutma grafiklerine göre limekuat kabuklarının sabit tartıma gelme süreleri sırasıyla ultrases-destekli vakum kurutmada 330 dakika, vakum altında kurutmada 360 dakika, ultrases-desteksiz vakum kurutmada 390 dakika ve kurutma fırınında kurutmada 420 dakika olarak belirlenmiştir. Ultrases-destekli vakum kurutma yöntemi, vakum altında kurutmaya göre %8, ultrases-desteksiz vakum kurutmaya göre %15 ve kurutma fırınında kurutmaya göre %21 daha hızlı kurutma sağlamıştır.

Toplam enerji tüketimi (kWh/kg), her bir kurutma işlemindeki enerji tüketiminin (kWh) kurutulan örneğin yaş ağırlığına (kg) bölünmesi ile hesaplanmıştır. Bu doğrultuda harcanan enerji 60°C sabit sıcaklıkta, ultrases-destekli vakum kurutma için 176, ultrases-desteksiz vakum kurutma için 207, vakum altında kurutma için 659, kurutma fırınında kurutma için 839 kWh/kg olarak hesaplanmıştır. Ultrases-destekli vakum kurutma yönteminin, kurutma fırınında kurutma yöntemine göre %79, vakum altında kurutma yöntemine göre %73 ve ultrases-desteksiz vakum kurutma yöntemine göre %15 daha az enerji tükettiği belirlenmiştir.

Ürün nem değişimine karşı kurutma hızı grafikleri çizilecek ve kurutma kinetiği, Fick'in 2. Yasası kullanılarak modellenecektir. Her bir kurutma yöntemi ile kurutulan limekuat kabuklarının renk, tekstür ve rehidrasyon kapasitelerindeki değişim belirlenecektir.

Deney bulgularının yapılan ön değerlendirmesi sonucunda, ultrases-destekli vakum kurutma yöntemi diğer kurutma yöntemleri ile karşılaştırılmış; hem kurutma süresinin kısalığı hem de tüketilen enerjinin en az olması açısından limekuat kabuklarının kurutulmasında en uygun kurutma yöntemi olabileceği kanaatine varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Limekuat, ultrases-destekli vakum kurutma, enerji, renk, tekstür, rehidrasyon kapasitesi

Kaynakça

Ağalar, H. G., Temiz, B. (2021). HPTLC-DPPH• and HPTLC-tyrosinase methods for hot water-soluble contents of kumquat, limequat and Mexican lime fruit powders. Journal of Research in Pharmacy, 25(5), 569–580. https://dx.doi.org/10.29228/jrp.48

Chen, Y., Li, M., Dharmasiri, T. S. K., Song, X., Liu, F., Wang, X. (2020). Novel ultrasonic-assisted vacuum drying technique for dehydrating garlic slices and predicting the quality properties by low field nuclear magnetic resonance. Food Chemistry, 306, 125625. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125625

Güney, M., Öz, A. T., Kafkas, E. (2015). Comparison of lipids, fatty acids and volatile compounds of various kumquat species using HS/GC/MS/FID techniques. Journal of the Science of Food and Agriculture, 95(6), 1268–1273. https://doi.org/10.1002/jsfa.6817

Lubinska-Szczygeł, M., Pudlak, D., Dymerski, T., Namieśnik, J. (2018). Rapid assessment of the authenticity of limequat fruit using the electronic nose and gas chromatography coupled with mass spectrometry. Monatshefte Für Chemie- Chemical Monthly, 149(9), 1605–1614. https://doi.org/10.1007/s00706-018-2242-7

Souza da Silva, E., Rupert Brandão, S. C., Lopes da Silva, A., Fernandes da Silva, J. H., Duarte Coêlho, A. C., Azoubel, P. M. (2019). Ultrasound-assisted vacuum drying of nectarine. Journal of Food Engineering, 246, 119–124. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.11.013

FOSFORİK ASİT ORTAMINDA İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER İLE NİKEL KAZANIMI

Hilal Seda Kutluata*, Duygu Uysal, Özkan Murat Doğan & Bekir Zühtü Uysal

Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
hilalsedademirel@gmail.com

Özet

Sülfatlı ortamlardan nikel kazanımına alternatif fosfatlı ortamların incelenmiş olduğu çalışmada solvent ekstraksiyonu yöntemine göre daha çevreci ve işletimi kolay iyon değişimi yöntemi kullanılmıştır. İminodiasetik asit, bis-pikolilamin, aminometil fosfonik asit, di-2-etilheksil fosforik asit ve bis-2,4,4-trimetilpentil fosfinik asit olmak üzere 5 farklı fonksiyonel grupta iyon değiştirici reçinenin metal yükleme kapasiteleri, liç çözeltisinde sırasıyla 1193 mg/L,61 mg/L ve 2253 mg/L konsantrasyonlarında bulunan nikel, kobalt ve demir bakımından incelenmiştir. Bu reçinelerden en yüksek Ni kapasitesini 3,3 g/Lreçine değeri ile bispikolilamin fonksiyonel gruplu TP220 reçinesi sağlamıştır. Bu reçinenin farklı yatak hacmi oranları (YHO) ve çalkalama sürelerinde metal yükleme kapasiteleri incelendiğinde, 15 YHO'na kadar kapasitede artış görülmüş sonra sabit kalmış, yüklenme verimleri YHO arttıkça düşmüştür. Çalkalama süresinin artışı yüklenme verimlerinde ve kapasitelerinde artış sağlamış olup YHO 15 olduğunda 8 saat sonunda 5,6 g/Lreçine ile Fe yükleme değerini, 4,5 g/Lreçine ile Ni ve 0,6 g/Lreçine ile Co takip etmiştir. Yükleme kapasitesi artışı üzerinde pH etkisini görebilmek adına çözelti kütlece %30'luk $CaCO_3$ ile pH değeri 1,2'den 3'e getirilmiştir. Demiri %98 oranında giderilmiş olan çözeltide YHO 100 olduğunda 3 saatte kapasiteler 20,96 g/Lreçine Ni,0,34 g/Lreçine Co ve 0,64 g/L reçine Fe olarak görülmüştür. Elde edilen nikel yükleme kapasitesi ile sülfatlı ortamlarda elde edilen 29 g Ni/Lreçine kapasite değerine yaklaşılmıştır.

Problem Durumu

Liç işlemleri her ne kadar seçimlilik sağlanabilmesi için çeşitli ilave işlemler ile geliştirilmeye çalışılsa da minerallerin farklı mineralojilerine göre farklılık gösteren kafes yapılar içinde bir arada bulunmaları, istenmeden de olsa hedef metal harici metaller safsızlık olarak sıvıya geçmesine sebep olur. Metallerin farklı pH ve sıcaklık değerlerinde farklı çözünürlüklere sahip olmaları özelliklerinden faydalanılarak geleneksel safsızlık uzaklaştırma yöntemi olarak çöktürme kullanılır. Ancak katma değeri ve safiyeti yüksek uç ürünlerin eldesi için ileri saflaştırma teknikleri uygulanması gerekir. Örneğin günümüzde popülerliği artmış olan elektrikli araçların bataryalarının en önemli katot kimyasalları nikel, kobalt ve mangan sülfat bileşikleridir. Bataryanın performansı bu bileşiklerin yüksek kalitede, çeşitli safsızlıklardan arındırılmış şekilde üretilip kullanılmasına bağlı olarak değişir. Solvent ekstraksiyonu ve bunun çoğu zaman tamamlayıcısı görülen iyon değişimi kullanılarak bu saflaştırma işlemleri yapılabilir. İyon değişimi yöntemi genellikle atık suların arıtılması amacıyla yaygınlaşmaya başlamış olmasına rağmen hidrometalurjideki yeri ve önemi de günden güne artmaktadır. Bu artışın temel sebepleri, solvent ekstraksiyonu için geniş işletme alanlarına gereksinim olması, solventlerin yanma ve

patlama risklerinin yanı sıra insan ve çevre sağlığına zararlı uçucu bileşenlerin atmosfere karışması gibi dezavantajları görülmektedir. İyon değişiminde nispeten daha düşük metal yakalama kapasiteleri olsa da işletimi daha kolay ve basit ekipmanlar içermesi, düşük maliyetli ve çevre dostu olması dolayısıyla tercih edilmeye başlanmıştır. Ülkemizde gerçekleşen yerli araç girişiminin sonraki aşamasında aracın bataryasının da yerli kaynaklarla eldesi planlanmaktadır. Dolayısıyla, elimizdeki cevher kaynaklarından batarya sektörüne hizmet edecek nitelikte kimyasalların eldesine yönelik bilgi birikimine gereksinim vardır. Çalışma da yerli kaynaklarımızdan başta nikel sülfat eldesi olmak üzere batarya kimyasallarının iyon değiştirici reçineler ile eldesine bir katkı olarak görülmektedir. Cevherlerin liç işlemleri, teknik bulunabilirlik ve fiyat avantajı dolayısıyla çoğunlukla sülfürik asit ile yapılsa da liç aşamasında nikel seçimliliği sağlayabilmek ve demirin katıda kalmasını sağlayabilmek adına fosforik asitin kullanıldığı liç çözeltisi ile çalışılarak literatüre iyon değişimi ile sülfat ve klor ortamlarından nikel kazanımına ek bir katkı sağlanmıştır.

Yöntem

Endüstriyel proseslerde solvent ekstraksiyonunun öncesi veya sonrasında kullanılan bir tamamlayıcı yöntem olarak görülen iyon değişimini tek başına kullanılarak metal kazanımı ile ilgili çalışmalar yapan araştırmacıların sayısı artmaktadır. İyon değişiminde endüstriye yönelik kolon tasarımları öncesinde ilk ve önemli çıkarımlar laboratuvar ölçekli çalkalama testleriyle edinilir. Bu testlerle farklı fonksiyonel gruplara sahip iyon değiştirici reçineler, farklı yatak hacmi oranlarında (ml çözelti/ml reçine,YHO) farklı sürelerde metal yükleme kapasitelerine göre birbirleriyle kıyaslanabilir. Reçinelerin fiziksel hasar almaması ve bu sebeple iyon değişimi performanslarının etkilenmemesi için çalkalama testleri Memmert Marka WNB 22 model düzlemsel çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Reçineler, birim hacimde yükledikleri metal kütlesi kapasiteleri bakımından karşılaştırılmıştır. Bu çalışmalada reçinelerin kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla iki farklı çözelti karakteri kullanılmıştır. Bunlardan ilki pH değeri 1,2 olan orjinal liç sonraaı çözelti, ikincisi ise CaCO3 ile pH değeri 3'e getirilen ve demir, alüminyum, krom gibi safsızlıkların nispeten uzaklaştırıldığı çözeltidir. Böylece iyon değiştirici reçinelerin nikel yakalama kabiliyetlerinin diğer safsızlıklardan ne seviyede etkilendiğinin de incelenmesi düşünülmüştür. Çözeltiye ait konsantrasyon verileri Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1. Çözelti konsantrasyonları,ppm

	Si	Al	Ca	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
pH1,2	187	2227	6964	61	431	2253	3658	147	33	1193	19
pH3	154	358	15639	45	98	26	2836	67	24	801	9

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Fosfatlı ortamda pH değeri 1,2 ve 3 olan iki farklı çözeltide beş farklı fonksiyonel gruba sahip iyon değiştirici reçine ile çalkalama testleri yapılarak reçinelerin nikel yükleme kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Reçineler arasından ticari adı TP220 olan bispikolilamin fonksiyonel gruplu reçinenin her iki durumda da nikele karşı seçimliliğinin ve yükleme kapasitesinin yüksek olduğu görülmüştür.

Aminofosfonik asit fonksiyonel gruplu TP260 reçinesi benzer koşullarda demire karşı oldukça seçimlilik göstermekte nikel ve kobalt bakımından diğer reçineler ile kıyaslandığında benzer yükleme kapasitesini yakalayamamaktadır. TP272 reçinesinin ise kobalta karşı seçimliliğinin diğer reçinelere kıyasla yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum fonksiyonel grubu bis-(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit olması yani ticari ismi ile Cyanex 272 organiğinin emdirilmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak her ne kadar kobalta karşı yüksek kapasiteli bir yüklenme görülse demir ve nikel ile karşılaştırıldığında çarpıcı bir seçimlilik bulunmamaktadır. VPOC 1026 reçinesi de organik emdirilmiş bir reçine türüdür. Bu reçinedeki fonksiyonel grup ise di-2-etilheksilfosforik asit (D2EHPA)'tir. Özellikle demir ve mangana karşı seçimliliği olduğu bilinmekte ve solvent ekstraksiyon teknolojisinde endüstriyel olarak da kullanılmaktadır. Fakat diğer reçineler ile kıyaslandığında nikel ve kobaltın demire karşı rekabeti olumlu sonuçlar vermemiştir. TP209 ve D851 reçineleri her ne kadar aynı iminodiasetik asit fonksiyonel grubuna sahip olsalar da farklı ticari firmalara ait reçineler olduklarından üretim koşulları sırasında oluşan tane boyutu ve polimer yapılarının farklılıkları sebebiyle performanslarında farklılıklar görülmüştür. Kobalt bakımından benzer yükleme kapasiteleri görülse de nikel ve demir bakımından D851 reçinesinin demir yakalama kapasitesi oldukça yüksektir. Ayrıca bu reçineler sodyum bazlı olduğundan iyon değişimi sırasında ortama verdikleri Na iyonu dolayısıyla pH artmakta ve istenmeyen çökmeler meydana gelmektedir. Bis-pikolilamin fonksiyonel grubuna sahip TP220 reçinesi TP209 ile benzer seçimlilikleri göstermekte ancak TP209'dan daha yüksek metal yakalama kapasitelerine sahiptir. Dolayısıyla bu reçine tipinin fosforik asit liç sıvılarından metal kazanımı için daha cazip göründüğüne karar verilmiştir. TP220 için yükleme kapasitesi pH 1,2'de 3,32 g Ni/L reçine değerinden pH 3'te benzer koşullarda 7,89 g Ni/L reçine değerine çıkarılabilmiştir. Fosfatlı ortamlarda iyon değişiminin sülfatlı ortamlar ile hem teknik hem de ekonomik açıdan rekabet edebilecek duruma getirilebilmesi için reçinenin nikel yükleme kapasitesinin artırılması gerekmektedir. Bu sebeple, pH değeri 3 olan çözeltide parametrik çalışmalar ile 100 YHO ve pH=3 değerinde 3 saatlik çalkalama neticesinde 20,96 g Ni/Lreçine kapasitesi görülmüştür. Bu koşullarda nikel yükleme veriminin %28,74 gibi düşük bir değer olması, 19 g Ni/Lreçine kapasitesinin yakalandığı 30 YHO ve pH=3 değerinde 3 saatlik çalkalama süresinin %86,42 verim ile tercih edilmesine sebep olmuştur.

Anahtar Kelimeler: nikel, lateritik cevher, iyon değişimi, fosforik asit ortamı

Kaynakça

Botelho Junior, A. B., Espinosa, D. C. R., Dreisinger, D., & Tenório, J. A. S. (2019). Recovery of nickel and cobalt from nickel laterite leach solution using chelating resins and pre-reducing process. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(5), 1181-1190.

Demirel, H.S., Uysal, D., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (2021). Gördes lateritik cevherlerinden seçimli nikel-kobalt kazanımı için atmosferik liç yöntemi geliştirilmesi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University.* 38(1), 143-152.

Deventer, J. V. (2011). Selected Ion Exchange Applications in the Hydrometallurgical Industry, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29:5-6, 695-718.

Littlejohn, P., Vaughan, J. (2012). Selectivity of commercial and novel mixed functionality cation exchange resins in mildly acidic sulfate and mixed sulfate–chloride solution, *Hydrometallurgy,* 121-124, 90–99. Littlejohn, P., Vaughan, J. (2014). Selective elution of nickel and cobalt from iminodiacetic acid cation exchange resin using ammoniacal solutions, *Hydrometallurgy*, 141, 24-30.

Mendes, F.D., Martins, A.H. (2005). Selective nickel and cobalt uptake from pressure sulfuric acid leach solutions using column resin sorption, *International Journal of Mineral Processing,* 77, 53-63.

Vaughan, J., Dieters, C., Fu, W., Byrne, K. (2016). Properties of Lewatit 272, a commercial solvent impregnated cation exchange resin for cobalt recovery, *Minerals Engineering,* 88, 2-8.

SELÜLOZ MEMBRANLARDA ÇÖZÜCÜ GEÇİŞİNİN KÜTLE TRANSFER MODELLERİ İLE İLİŞKİLİ İNCELENMESİ

Ilker Kaygusuz* & Pınar Zeynep Çulfaz Emecen

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
ilkaygusuz@gmail.com

Özet

Bu çalışmanın amacı organik çözücüde nanofiltrasyon uygulamaları için selüloz yapılı gözeneksiz membranların üretilmesi ve bu yapıdaki membranlarda kütle transferini açıklayan farklı modellerin selüloz membranlarda gözlemlenen geçirgenlikle uyumunun incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda membranların performans testleri ve karakterizasyon çalışmaları çeşitli özellikler gösteren (apolar, polar protik, polar aprotik, farklı çözünürlük parametrelerine sahip, v.b.) saf organik çözücüler ile gerçekleştirilmiştir. Membranlar, gözeneksiz bir seçici tabakayı temsil edebilmeleri açısından çözücü buharlaştırılması yöntemi ile üretilmiştir. Bu yöntemde selüloz asetat, aseton içerisinde çözülmüş, bu çözelti cam yüzeye istenen kalınlıkta dökülmüş, asetonun buharlaştırılması ile elde edilen selüloz asetat tabakası alkali ortamda hidrolize edilerek gözeneksiz yapıda selüloz membranlar elde edilmiştir. Bu membranların performans testleri kör uçlu hücrede gerçekleştirilmiş ve her seferinde yeni membran kullanılarak her çözücü için en az üç farklı ölçüm alınmıştır. Ölçülen geçirgenlikler literatürdeki üç farklı kütle transfer bağıntısına (çözünme-yayınma (Lonsdale et al., 1965), çözücü-terimi (Karan et al., 2015), ve çözünme-sürtünme (Wang et al., 2023)) yerleştirilerek bu modellerin selüloz membranlar için uygunlukları tartışılmıştır.

Problem Durumu

Membranların faz değişimi ile üretim yöntemi geliştirildiğinden bu yana (Loeb & Sourirajan, 1963) endüstrideki ve literatürdeki rolleri giderek artmaktadır. Sulu sistemlerde günümüzde büyük ölçekte pek çok uygulamada (su arıtma, hemodiyaliz, gıda ve biyoteknoloji, vb.) kullanılan membranların organik çözücülerde uygulamaları da gün geçtikçe ilgi çekmekte ve artmaktadır. Ancak organik çözücüler içinde membran uygulamalarının yaygınlaşmasını yavaşlatan unsurlardan en önemlisi, bu membranlardaki taşınım mekanizması ve beklenen performansın anlaşılması ve tahmin edilebilmesindeki belirsizliklerdir. Membranlarda kütle taşınımı için iki temel model bulunmaktadır: Gözenekli membranlarda gözenek-akışı (pore flow), gözeneksiz membranlarda ise çözünme-yayınma (solution-diffusion) (Lonsdale et al., 1965; Wijmans & Baker, 1995) modeli. Nanofiltrasyon membranlarındaki kütle transferi, membran, çözücü ve işletim şartlarına göre bu modellerin her ikisine de uyum gösterebilmektedir. Gözenek-akışı modelinin parametreleri görece kolay ölçülebilir niteliktedir, ancak bu çözünme-yayınma modeli için söz konusu olmadığından, bu modelin uygulanabilmesi pek çok varsayım ve fiziksel durum sınırlamalarına bağlıdır. Bu sınırlamaları aşmak için çeşitli yeni modeller önerilmiştir. Bunlardan ilki membran içinden kütle geçişinin aynı anda hem gözenek-akışı ile hem de çözünme-yayınma ile gerçekleştiği modeldir (Sherwood et al., 1967). Daha sonrasında Paul v.d. şişme

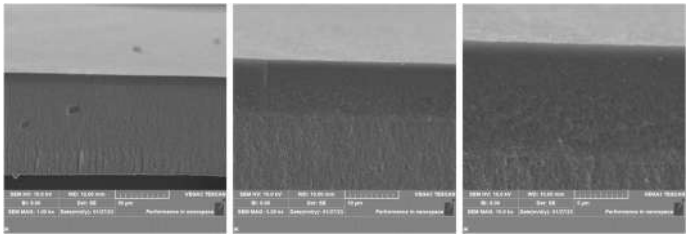
ve koordinat sistemi etkisini göze alarak geleneksel çözünme-yayınma modelini (Paul & Ebra-Lima, 1970) ve kusurlu çözünme-yayınma modelini geliştirmeyi (Paul, 2004) hedefleyen çalışmalar yapmış, daha yeni çalışmalar genellikle bu çalışmaları temel alarak ilerlemiştir (Karan et al., 2015). Karan v.d. çalışması literatürde geniş yer bulmuş, ancak bazı araştırmalar bu modelin de yetersiz kaldığı noktalara işaret etmiştir (Chau et al., 2021). Bunun yanı sıra yakın zamanda Wang v.d. (Wang et al., 2023) gözeneksiz membranlarda kütle taşınımının çözünme-yayınma ile değil, sürtünme kuvvetlerine bağlı olarak gözenek-akışı ile daha iyi açıklanabileceğini öne sürmüşlerdir. Bütün bu gelişmeler göz önüne alındığında, membranlar içinden gerçekleşen kütle taşınımının geleneksel membranlar için bile tam olarak anlaşılamadığı ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple membran uygulamalarında kendisine yer bulmaya başlayan selüloz için de bu modellerin hangisinin daha uygun olacağı önemli bir sorudur.

Yöntem

Membran sentezi çözücü buharlaştırma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde selüloz asetat ağırlıkça yüzde yirmi olarak aseton ile karıştırılmış, bu çözelti iki gün süre ile rulo karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından çözeltiler döküm yapılana kadar en az bir gün baloncukların giderilmesi bekletilmiştir. Döküm işlemi için cam levhalar aseton ile temizlenerek hazırlanmıştır. Ayrıca banyo döküm işleminden 30 dakika önce azot akışı altına alınmıştır. 250 µm aralıklı çelik sürgü ile döküm gerçekleştirilmiş ve çözeltideki aseton, 0.7 mL/dakika azot akışı altında 90 dakika boyunca tutularak buharlaştırılmıştır. Buharlaştırmadan sonra cam levha üzerindeki membranlar saf su banyosuna alınmış ve 24 saat suda yıkanmıştır. Yıkama sonrasında membranlar cam levhadan ayırılmış ve 0.05M sodyum hidroksit içerisine batırılarak 24 saat alkali hidroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun sonunda membranlar 24 saat suda yıkanmış ve performans testleri gerçekleştirilene kadar hacimce yüzde 25 etil alkol - su çözeltisinde depolamaya alınmışlardır. Akı testleri için, önce membranlar kullanılacak çözücünün suyla karışabilirliğine göre bir saat saf su veya saf etil alkol içinde bekletilmiş, sonrasında testin yapılacağı çözücü içerisinde bir saat bekletilerek çözücü değişimi gerçekleştirilmiştir. Devamında hücreye yerleştirilen membranlar 4 bar basınç altında geçiş testlerine tabi tutulmuştur. Membran yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile de incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmalar membranların gözenek yapılarının karakterizasyonu için yapılmış olup sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Çözücü-buharlaştırma yöntemi ile üretilen bu membranların beklendiği şekilde gözeneksiz yapıda oldukları SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 1 *SEM görüntüleri*

Membranlar ile yapılan akı testleri sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 *Geçirgenlik Sonuçları*

Çözücü	Geçirgenlik (L/m2.sa.bar)
Saf Su	0.49 ∓ 0.18
Etanol	0.24 ∓ 0.27
Metanol	0.19 ∓ 0.21
Dimetil Sülfoksit	0.11 ∓ 0.01
Etilen Glikol	0.02 ∓ 0.01
Aseton	0.44 ∓ 0.44
Isopropil Alkol	0.17 ∓ 0.12
Etil Asetat	1.09 ∓ 0.97
Toluen	0.33 ∓ 0.45
Propilen glikol metil eter asetat	0.19 ∓ 0.06

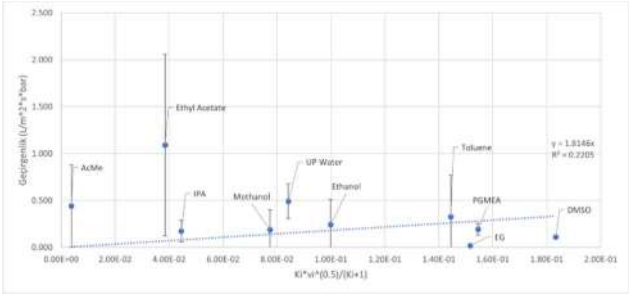
Gözeneksiz membranlardaki kütle transferini açıklamak için literatürde kullanılan modellerden ilki, çözünme-yayınma modelidir. Bu model aşağıda verilen denklem aracılığı ile incelenebilir:

$$P = \frac{D * K * v}{R * T * L}$$

Bu denklemde D yayınma katsayısı, K çözünme katsayısı, v molar hacim, R ideal gaz sabiti, T sıcaklık, L ise membran kalınlığıdır. Yayılma katsayısı D=1/v^(0.5) olarak ifade edilebilir. Ayrıca membran kalınlığı şişmeye bağlı olarak L=L(kuru)*(K+1) şeklinde tanımlanabilir. Bu bağıntılar göz önüne alınarak geçirgenlik denklemi şu şekilde basitleştirilebilir:

$$P \propto \frac{K * v^{0.5}}{K + 1}$$

Selüloz membranların performansı bu bağıntı ile değerlendirildiği zaman model şekil 3'teki gibi ortaya çıkmaktadır. Ancak göründüğü gibi bu model iyi bir korelasyon göstermemektedir. Bunun sebebinin, daha önce tartışıldığı gibi çözünme-yayınma modelinin temel varsayımlarından ve kısıtlamalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

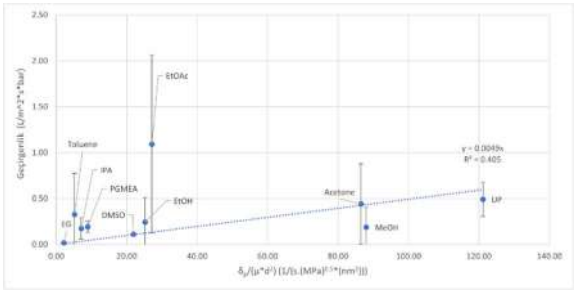


Şekil 2 *Çözünme Yayınma Modeli*

Literatürdeki diğer bir model, organik çözücüde nanofiltrasyonda yaygın olarak kullanılan poliimid tipi membranlarda kütle transferini iyi açıklayabilen çözücü terimi modelidir (Karan et al., 2015). Bu modele göre geçirgenlik aşağıdaki bağıntı ile ifade edilmektedir.

$$P \propto \frac{\delta}{\mu * d^2}$$

Burada δ Hansen polarlık parametresi, μ viskosite, d molar çapdır. Performans sonuçlarının bu bağıntıya göre değerlendirilmesi Şekil 4'teki modeli ortaya koymaktadır. Bu model çözünme-yayınma modelinden daha iyi sonuç vermekle beraber, geçirgenliği yine de iyi şekilde tanımlamamaktadır.

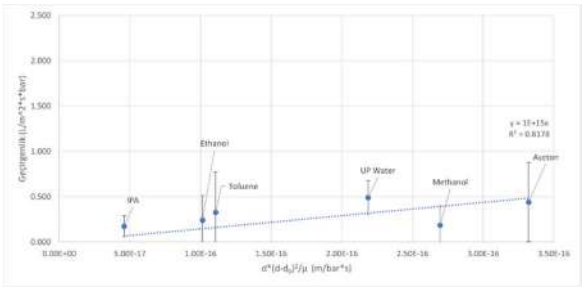


Şekil 3 *Çözücü Terimi Modeli*

Bu modellerin yanında, çok daha güncel olarak önerilen çözünme-sürtünme modeli, Wang tarafından önerilmiştir. Bu modele göre geçirgenlik, aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir:

$$P \propto \frac{d * (d - d_0)^2}{\mu}$$

Bu bağıntıda d membrandaki gözenek çapı, d0 kinetik çap, μ ise viskositeyi belirtmektedir. Bu modelin uygulanmasında karşılaşılan en büyük zorluk, membranların gözenek çaplarının doğru olarak belirlenmesidir. Gözeneksiz membranlardaki serbest boşlukların analizi ve tahmini zordur. Selüloz membranların geçirgenliğinin bu modele göre incelenebilmesi için, membranları gözenek çapı 1 nm varsayılarak hesaplamalar yapılmış, bu şekilde niteliksel bilgi edinilebileceği düşünülmüştür (Şekil 4). Kinetik çapı literatürde bulunabilen çözücülere uygulanan çözünme-sürtünme modeli, membranlardaki geçişi iyi şekilde açıklayabilmektedir. Çözücü-terimi ve çözünme-sürtünme modellerinin geleneksel çözünme-yayınma modeline göre en büyük farkları ve uygunluklarının daha yüksek olmasının temel sebebi, bu modellerin viskosite ile bağıntılı olmalarıdır.



Şekil 4 *Çözünme Sürtünme Modeli*

Anahtar Kelimeler: Kütle Transferi, Modelleme, Membran, Selüloz

Kaynakça

Chau, J., Sirkar, K. K., Pennisi, K. J., Vaseghi, G., Derdour, L., & Cohen, B. (2021). Novel perfluorinated nanofiltration membranes for isolation of pharmaceutical compounds. *Separation and Purification Technology*, *258*, 117944.

Karan, S., Jiang, Z., & Livingston, A. G. (2015). Sub–10 nm polyamide nanofilmswith ultrafast solvent transportfor molecular separation. *Science*, *348*(6241), 1344–1347. https://doi.org/10.1126/science.aaa1313

LOEB, S., & SOURIRAJAN, S. (1963). *Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane* (pp. 117–132). https://doi.org/10.1021/ba-1963-0038.ch009

Lonsdale, H. K., Merten, U., Riley, R. L., & Jay, J. (1965). Transport Properties of Cellulose Acetate Osmotic Membranes*. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE* (Vol. 9).

Paul, D. R. (2004). Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, *241*(2), 371–386. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.05.026

Paul, D. R., & Ebra-Lima, M. (1970). Pressure-Induced Diffusion of Organic Liquids Through Highly Swollen Polymer Membranes*. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE* (Vol. 14).

Wang, L., He, J., Heiranian, M., Fan, H., Song, L., Li, Y., & Elimelech, M. (2023). Water transport in reverse osmosis membranes is governed by pore flow, not a solution-diffusion mechanism. *Science Advances*, *9*(15), eadf8488. https://doi.org/10.1126/sciadv.adf8488

Wijmans, J. G., & Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model: a review. In *Journal of Membrane Science* (Vol. 107).

ORGANİK ÇÖZÜCÜ İLE NANOFİLTRASYON MEMBRANI PERFORMANS TAHMİNİ İÇİN ÖZGÜN BİR MOLEKÜLER SİMÜLASYON YAKLAŞIMI

Tuğba Baysal [1], Aysa Güvensoy-Morkoyun [2], Sadiye Velioğlu [1,*] & Şerife Birgül Ersolmaz [2]

[1] Nanobilim ve Nanoteknoloji Gebze Teknik Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
sadiyevelioglu@gtu.edu.tr

Özet

Son yıllarda organik çözücülerin geri kazanımında dikkat çekmekte olan organik çözücü ile nanofiltrasyon (OSN) prosesinde, membran-çözücü-çözünen arasındaki üçlü etkileşimler nedeniyle, ayırma mekanizması oldukça karmaşıktır. Moleküler simülasyon yöntemleri bu etkileşimlerin anlaşılmasında önemli katkılar sağlarken aynı zamanda çok sayıda malzemenin ilgili uygulama için incelenmesine de olanak sağlamaktadır. Ancak, mevcut simülasyon yöntemleri genellikle çözücü olarak suyun kullanıldığı sistemlere uygulanmaktadır ve kullanılan simülasyon sistem tasarımları hem uygulanan simülasyon süresini sınırlandırmakta hem de çözünen giderimi hakkında sağlıklı sonuçlar üretememektedir. Bu çalışmada gerek bu dezavantajların ortadan kaldırılması gerekse su dışında farklı çözücülerin de incelenmesine olanak sağlanması adına denge durumunda olmayan moleküler dinamik (NEMD) simülasyon yönteminin OSN'ye uyarlanması için bir yaklaşım geliştirilmiştir. Örnek membran malzemesi olarak 2 boyutlu (2D) MXene ($Ti_3C_2O_2$) kullanılarak çeşitli çözücülerin taşınım hızları hesaplanmıştır. Bu kapsamda, uygun NEMD simülasyon yaklaşımını belirlemek için termostat seçimi, termostatın uygulandığı bileşenin belirlenmesi (kanal veya çözücü), kuvvet uygulanacak bölgenin belirlenmesi ve kuvvetin çözücü molekülü üzerinde homojen dağılımı gibi parametreler irdelenmiştir. Son olarak ise hesaplanan çözücü akısı ile çözücü özellikleri arasında ilişki ortaya koyulmuştur.

TB ve AGM bu çalışmaya eşit katkı sağlamıştır.

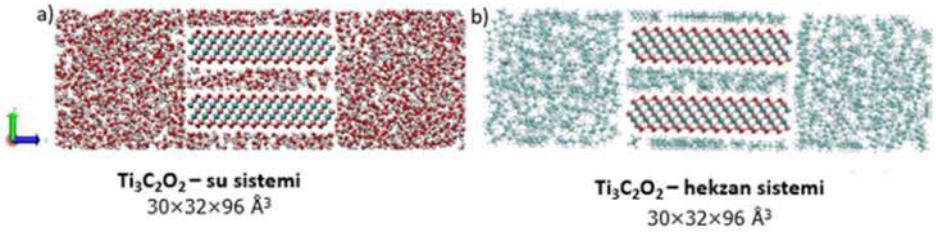
Problem Durumu

Organik çözücüler birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal proses sonrası çözücülerin geri kazanılıp tekrar kullanılabilir hale getirilmesi gerek ekonomik yönden gerekse çevre açısından büyük önem taşımaktadır. OSN, organik çözücülerin saflaştırılmasında kullanılan yüksek ayırma verimine sahip bir prosestir. Geleneksel yöntemlere kıyasla sağladığı avantajların başında termal bir yöntem olmamasından dolayı düşük enerjiye ihtiyaç duyması gelmektedir. Ancak membran-çözücü-çözünen arasındaki üçlü etkileşimler nedeniyle oldukça kompleks bir ayırma mekanizmasına sahiptir. Membran, çözücü ve çözünenin herhangi bir özelliğinde bir değişiklik yapmak genel ayırma performansını etkilemektedir. Bu nedenle, simülasyon yöntemleri hızlı, ucuz, kolay ve etkin olması ve birçok farklı membran malzemesini tarayabilmesi sebebiyle OSN membranlarının performans tayininde

kullanılmaktadır. Özellikle, NEMD simülasyon yöntemleri membranlardaki su taşınım özelliklerini tespit etmede başarılı olmakta ve hızlı sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır [1]. Ancak bu çalışmaların suyun dışında farklı çözücülerin taşınım özelliklerini tespit etmede kullanılabilmesi için optimize edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, çözücü ayrımı için uygun NEMD simülasyon parametrelerinin (termostat türü ve uygulandığı bileşen, dış kuvvetin büyüklüğü ve uygulanma şekli, vb.) belirlenmesi üzerine odaklanılmıştır. Yaklaşım optimize edildikten sonra, çözücü taşınımında baskın bir şekilde rol alan çözücü özelliklerinin belirlenmesi, incelenmeyen diğer yüzlerce çözücünün MXene membranından taşınım performansının tahmin edilebilmesi beklenmektedir. Ayrıca, yöntem parametrelerinin belirlenmesi önerilen yaklaşımın MXene dışındaki diğer membran malzemelerinin OSN performansını belirlemede uygulanabilir olmasını sağlamaktadır.

Yöntem

Öncelikle, kullanılan çözücü modellerini doğrulamak üzere, çözücülerin yoğunlukları, denge durumundaki moleküler dinamik (EMD) simülasyonları yardımıyla LAMMPS programında hesaplanmış ve deneysel yoğunlukla karşılaştırılmıştır. Su moleküllerinin modellenmesinde SPC/E kullanılırken [2], diğer çözücüler (metanol, etanol, aseton, diklorometan, etil asetat, toluen, n-hekzan ve n-heptan) için OPLS-AA kuvvet alanı parametreleri kullanılmış ve kısmı atomik yükler ise LigParGen web sunucusundan [3–5] alınmıştır. $Ti_3C_2O_2$membranına ait kristal yapı literatürden [6] temin edilmiş ve kısmi atomik yükleri Materials Studio programındaki DMOL3 modülü kullanılarak DFT yöntemi ile atanmıştır. MXene-çözücü sistemi PACKMOL programı ile oluşturulmuştur (**Şekil 1**). MXene atomları için UFF kuvvet alanı parametreleri [7] kullanılmıştır.



Şekil 1. a) MXene-su ve b) MXene-hekzan sistemleri

Sistem EMD simülasyonları ile dengelendikten sonra çözücü akısının hesaplanması için NEMD simülasyonları uygulanmıştır. NEMD ile gerçek filtrasyon sistemini simüle etmek için membran boyunca çözücü giriş ve çıkışı arasında basınç farkı oluşturulmuştur. Bunun için, sistemde belli bölgedeki çözücü moleküllerine/atomlarına dış kuvvet uygulanmıştır. Uygulanacak dış kuvvet, ne yüksek istatiksel hata getirecek kadar düşük, ne de termostat ve barostatın verimli çalışmasını engelleyecek kadar büyük olmalıdır. Her çözücü için farklı kuvvetler uygulanarak kuvvet-akı arasında lineer ilişkinin olduğu bölge bulunmuştur. Simülasyonlar sonucunda, nanokanallardan geçen moleküller sayılarak çözücü akısı hesaplanmış ve çözücü özellikleri (viskozite, polarite, çözücü çapı, vd.) ile olan ilişkisi ortaya konulmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Uygulanan EMD simülasyonları sonucunda hesaplanan çözücü yoğunlukları deneysel yoğunluklar ile karşılaştırıldığında maksimum %8 hata saptanmıştır. Literatürde, simülasyondan bulunan yoğunlukla deneysel yoğunluk arasındaki hatanın %25'e kadar kabul edilebilir olduğu [5] göz önüne alındığında, kullanılan çözücü parametrelerinin uygun olduğu kararına varılmıştır.

Termostat, çözücü ve MXene atomlarına ayrı ayrı uygulanmış, çözücü akısına olan etkisi incelenmiştir. Çözücü moleküllerine bir termostat uygulamak, fazla ısının uzaklaştırılması, yüksek sıcaklık ve geniş hız dalgalanmalarından kaçınmak için uygun bir strateji gibi görünebilir. Ancak, taşınan çözücünün fazla ısıyı sürekli olarak uzaklaştırma kabiliyetinin olduğunu varsaymak tutarsız sonuçlar üreten ve gerçekçi olmayan bir yaklaşım olacaktır [8, 9]. Bu durumda, daha uygun bir strateji olarak, çözücü atomları yerine kanal atomlarına termostat uygulamak düşünülmelidir. Bu yaklaşımın uygunluğu, çözücü akısında tutarlı sonuçların elde edilmesiyle gösterilmiştir. Diğer taraftan, membran atomlarının pozisyonlarını sabitlemek, hesaplama maliyetini azaltmak için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu durumda, kanal atomlarını sabit tutmak, sistem sıcaklığında ve atom hızında büyük dalgalanmalara yol açacağından termostatın doğru bir şekilde çalışmasını engelleyecektir. Bu sebeple, membran atomlarının belli bir esneklik payı ile salınmasına izin verilmelidir. Esneklik payındaki kuvvet sabitinin de çözücü akısına etkisi ayrı bir parametre olarak incelenmiştir.

Diğer taraftan, akışın sağlanması ve basınç farkı oluşması için dış kuvvetin uygulanacağı bölge iki komşu çözücü hacmi orta noktasındaki 10 $\AA$'luk bölge olarak seçilmiş ve buradaki çözücülere dış kuvvet uygulanmıştır. Dış kuvvet uygulanan bölgenin etkinliğini belirlemek için kanal ağzına olan farklı uzaklıklardaki bölgeler seçilerek karşılaştırılmıştır. Daha az sayıda atom içeren çözücü moleküllerinden yüksek zincir uzunluğuna sahip çözücülere (hekzan ve heptan gibi) geçtiğimizde simülasyon sonuçlarının tutarlı olmadığı görülmüştür. Bu durumun seçilen bölgedeki atomlara kuvvet uygulanmasına rağmen seçilen bölge dışında kalan atomlarının ilk hızlarında kalması nedeniyle çözücü molekülü üzerinde birbirini sönümlendiren kuvvet dağılımının varlığından kaynaklandığı düşünülmüştür. Su gibi sadece üç atom içeren çözücülerde bu durum ile karşılaşılmaması literatürdeki benzer çalışmaların sorunsuz gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bunun önüne geçebilmek adına seçilen bölgede atomu bulunan tüm çözücü moleküllerinin tüm atomlarına kuvvet uygulanmasına karar verilmiş ve böylece simülasyonlarda tutarlılık sağlanmıştır. Her çözücü tipi için belirlenen bölgede kuvvet uygulanacak atom sayısı (n) değişeceği için uygulanan kuvveti (f) sabit tutmak yerine n×f çarpımının sabit tutulmasına karar verilmiştir. Son olarak, dokuz çözücü akısının, çözücü polaritesi, viskozitesi ve moleküler çapının ortak bir uyumu ile orantılı olduğu bulunmuştur.

Teşekkür

Bu araştırmada yer alan tüm moleküler simülasyonlar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Organik çözücü nanofiltrasyonu, MXene, denge durumunda olmayan moleküler dinamik simülasyonu.

Kaynakça

1. Muscatello, J., Jaeger, F., Matar, O. K., & Müller, E. A. (2016), *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(19), 12330-12336.
2. Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R., Straatsma, T. P. (1987), *J. Phys. Chem.* 91, 6269–6271.
3. Jorgensen, W. L., Tirado-Rives, J., (2005), *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102, 6665 LP – 6670.
4. Dodda, L. S., Vilseck, J. Z., Tirado-Rives, J., Jorgensen, W. L. (2017), *J. Phys. Chem. B*. 121, 3864–3870.
5. Dodda, L. S., Cabeza de Vaca, I., Tirado-Rives, J., Jorgensen, W.L (2017), *Nucleic Acids Res*. 45, W331–W336.
6. Khazaei, M., Arai, M., Sasaki, T., Chung, C. Y., Venkataramanan, N. S., Estili, M., Kawazoe, Y. (2013), *Advanced Functional Materials* 23 (17), 2185-2192
7. Rappé, A.K., Casewit, C., Colwell, K.S., Goddard, W.A., & Skiff, W.M. (1992), *Journal of the American Chemical Society* 114, 10024-10035.
8. Tao, J., Song, X., Chen, W., Zhao, S., Liu, H. (2020), *Mol. Simul.* 46, 699–705.
9. Sam, A., Kannam, S.K., Hartkamp, R., Sathian, S.P. (2017), *J. Chem. Phys.* 146, 234701.

ÖNCÜL MEMBRAN OLUŞUMU SIRASINDA ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ YOLUYLA SELÜLOZ MEMBRAN PERFORMANSININ KONTROLÜ

Fatma Seden Tekin* & Pınar Zeynep Çulfaz Emecen

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
seden.tekin@metu.edu.tr

Özet

Selüloz asetat membranların alkali hidrolizi ile selüloz membran üretimi iyonik sıvı içeren çözeltilerden faz değişimi ile selüloz membran üretimine basit bir alternatif yöntemdir. Bu çalışmada öncül selüloz asetat membranların üretiminde üç farklı çözücü sistemi olarak dimetil sülfoksit ve bunun aseton ve asetik asit ile karışımları kullanılmıştır. Performans ve morfoloji testlerinin sonuçlarına göre yardımcı çözücü olarak aseton kullanılması sıkı seçici tabakaya sahip asimetrik membran yapısına sebep olurken asetik asit kullanılması gevşek, yüksek gözenekliliğe ve gözenek bağlantısına sahip simetrik membran yapısı ile sonuçlanmıştır. Kullanılan yardımcı çözücülerin faz değişim süreci üzerindeki etkileri karşılaştırıldığında, asetik asit çözücü kalitesini düşürmüş, çözücü olmayan-çözücü etkileşimlerini artırmış ve sonuç olarak polimer çözeltilerinin faz değişimine karşı kararlılığını azaltmıştır. Aynı zamanda asetik asit kullanıldığında faz değişim hızı önemli derecede azalmıştır ve bu durum esas olarak asetik asitin oldukça yüksek vizkozitesine atfedilmiştir. Selüloz asetat membranların alkali hidroliz ile selüloz membranlara dönüşümünden sonra, büyük gözenekli, küçük gözenekli ve sıkı/gözeneksiz membranların geçirgenlik ve moleküler ağırlık kesme noktası (MWCO) değerleri farklı yönlerde değişmiştir. Elde edilen bu sonuç, selüloz zincirlerinin alkali bir ortamda kısmen bozunması nedeniyle değişen membran yapısına bağlanmıştır. Değişen membran yapısı hem gözenekler hem de zar matrisi boyunca taşımayı etkileyen faktör olarak olabilecektir.

Problem Durumu

Son yıllarda selüloz, çoğu membran polimerini kolayca çözen polar aprotik çözücüler dahil birçok çözücüye karşı yüksek dirence sahip olması nedeniyle membran üretimi için çekici bir malzeme haline gelmeye başlamıştır(1, 2). Selüloz ticari çözücülerin aksine birçok iyonik sıvı içerisinde çözünebilir ve böylece çözücüye karşı dirençli selüloz membranlar faz değişimi yöntemi ile üretilebilir. Fakat iyonik sıvıların yüksek viskozitesi, membran üretimini zorlaştırır ve faz değişim parametrelerindeki önemli değişikliklere rağmen benzer, izotropik membran yapılarına sebep olur (3). Ayrıca iyonik sıvıların geleneksel çözücülere kıyasla yüksek maliyeti, selüloz membranların büyük ölçekli üretiminde kullanımlarını sınırlamaktadır. İyonik sıvı kullanmadan selüloz membran üretiminin alternatif bir yolu, selüloz türevinden öncül membran üretmek ve ardından bu membranı selüloz membrana dönüştürmektir. Bu yöntemin avantajlarından biri selüloz türevini çözmek ve membran yapısını geniş ölçekte ayarlanabilmek için düşük maliyetli ve düşük viskoziteli geleneksel çözücülerin kullanılabilmesidir. Farklı çözücülerin ya da çözücü karışımlarının kullanılması faz değişim sürecinin hem termodinamik hem kinetik özelliklerini etkiler ve membran yapısını ayarlamak için etkili bir

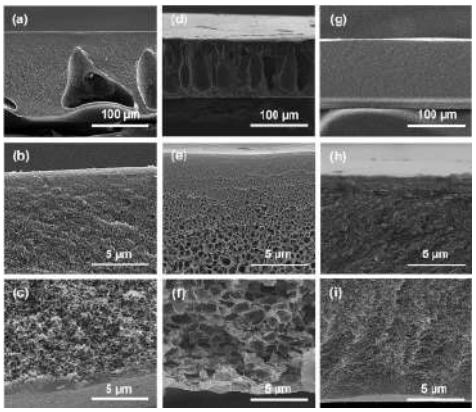
yöntemdir (4). Çözücü karışımı kullandığında ise sistem çok bileşenli etkileşimler nedeniyle daha da karmaşık hale gelir. Yakın zamanda selüloz asetat membranların alkali hidrolizi ile selüloz membranların üretimi ve bunların organik çözücü ultrafiltrasyonu (5) ve nanofiltrasyonu (6) uygulamalarında kullanımları gösterilmiş olup, alkali hidroliz sonrasında membranların ayırma performanslarında değişimler olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, farklı çözücü karışımlarının faz değişim yöntemi ile üretilen selüloz asetat membranların morfolojisini ve performansını ayarlamadaki etkisi araştırılmıştır. Çözücü karışımlarında, Hansen çözünürlük parametrelerine dayalı olarak selüloz asetat ile benzer ve daha zayıf etkileşimde fakat faz değişim kinetiğini etkilemesi beklenecek kadar birkaç kat farklı vizkoziteye sahip yardımcı çözücüler kullanılmış olup termodinamik ve kinetik parametrelerin membran morfolojisi ve ayırma performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonrasında alkali hidrolizin gevşek ve sıkı seçici tabakalara sahip öncül membranların performansı üzerindeki farklı etkisi gösterilmiş, farklı morfolojilere sahip selüloz membranlardaki taşıma mekanizmalarının yanı sıra değişime neden olan mekanizmalara daha fazla ışık tutmak amaçlanmıştır.

Yöntem

Selüloz asetat düz levha membranlar çözücü olmayan ile indüklenen faz değişim yöntemi ile üretilmiştir. Homojen polimer çözeltileri döküm çubuğu ile 250 µm kalınlığında temiz ve düz bir cam yüzey üzerine dökülmüştür. Dökülen çözelti faz değişimi için çözücü olmayan olarak su içeren banyoya daldırılmıştır. Daha sıkı seçici tabaka oluşturulacak olan membranlara döküm adımı ile faz değişimi arasında 5 dakika boyunca buharlaştırma adımı 0.6 L/dk. akış hızındaki kuru azot altında uygulanmıştır. Faz değişimi ile elde edilen membranlar kalan çözücülerin yapıdan uzaklaşması için 24 saat yıkanmıştır. Alkali hidroliz için, öncül selüloz asetat membranların yarısı 24 saat boyunca 0.05 M sodyum hidroksit çözeltisinde bekletilirken diğer yarısı karşılaştırma için saklanmıştır. 24 saat sonunda hidroliz reaksiyonunu durdurmak ve membranı temizlemek için selüloz membranlar 1 gün suda yıkanmıştır. Membranların performansları çapraz akışlı hücrede ölçülen saf su geçirgenliği ve moleküler ağırlığı kesme değeri ile karakterize edilmiştir. Membran morfolojileri taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir. Faz değişim termodinamiğini incelerken, çözücü-polimer etkileşimleri teorik olarak Hansen çözünürlük parametreleri ile tahmin edilmiştir. Çözücü-çözücü olmayan etkileşimlerini anlamak için artık Gibbs serbest enerjisi ve bileşenlerin üçlü etkileşimleri için bulutlanma noktası yaklaşımı kullanılmıştır. Faz değişim kinetiği, optik mikroskop altında faz değişim hızlarının gözlemi, ışık geçirgenliği ve hem çözücü sistemlerinin hem polimer çözeltilerinin vizkozite ölçümü ile araştırılmıştır.

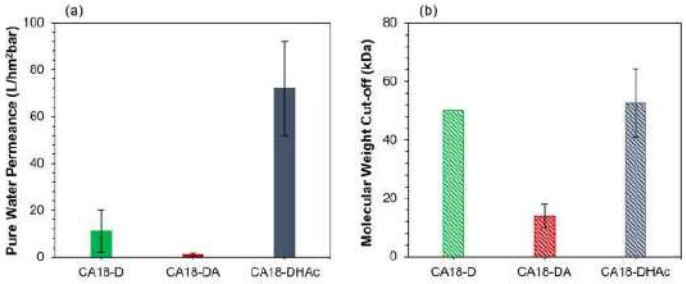
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çözücü sistemleri için D, DA ve DHAc kodları sırasıyla, dimetil sülfoksit (DMSO), eş miktarda DMSO-aseton ve DMSO-asetik asit karışımlarını, CA selüloz asetatı ve sayı çözeltideki kütlece polimer miktarını ifade eder. Şekil 1'deki SEM görüntülerinden görüldüğü gibi, CA18-D destek tabakasında büyük boşluklar bulunan asimetrik yapıda iken, CA18-DA daha büyük gözenekler ve daha fazla makro boşluk içeren bir alt tabaka üzerinde daha ince bir seçici tabakadan oluşan asimetrik yapıdadır. CA18-DHAc ise kesit boyunca benzer gözenek boyutu ile simetrik morfolojiye yakındır.



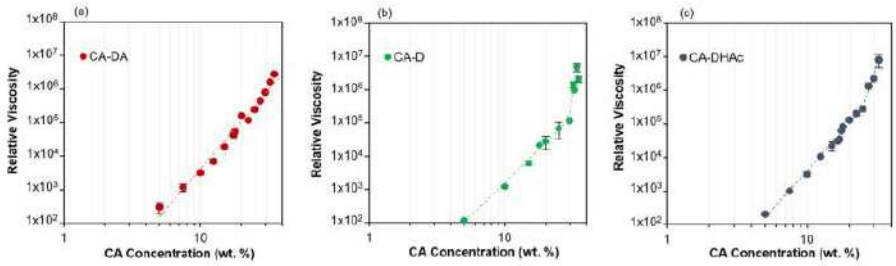
Şekil 1. SEM görüntüleri. (a−c) CA18-D, (d−f) CA18-DA, (g−i)CA18-DHAc. İlk satır: kesit; ikinci satır: seçici tabaka; üçüncü satır: destek tabaka**.**

Şekil 2'deye göre CA18-DA, yapısı ile uyumlu şekilde en düşük geçirgenliği ve MWCO değerini göstermiştir. CA18-D on kat daha yüksek geçirgenlik ve yüksek MWCO göstermiştir. CA18-DHAc'nın MWCO değeri CA18-D ile aynı fakat hem morfolojisi hem de geçirgenlik değeri farklıdır. Yakın MWCO değerleri benzer etkili gözenek boyutu ile, CA18-DHAc'deki yüksek geçirgenlik ise yüksek gözeneklilik ve/veya gözenek bağlantısı ile açıklanabilir.



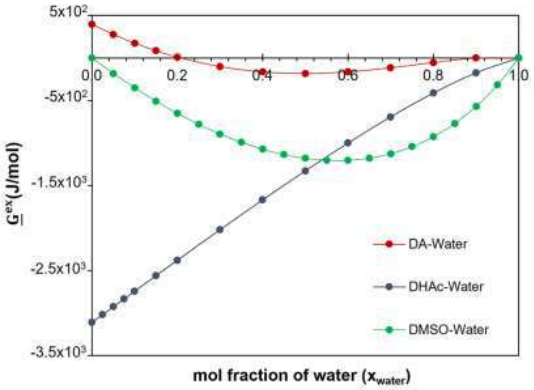
Şekil 2. Performans testi sonuçları.

Faz değişim termodinamiği incelendiğinde, Şekil 3'de eğimin değiştiği nokta olarak dolaşıklık konsantrasyonu büyükten küçüğe sırasıyla CA-DA, CA-D ve CA-DHAc şeklindedir. Yüksek çözücü kalitesi yüksek dolaşıklık konsanatrasyonu ile sonuçlandığından (7), çözücü kalitesi DA>D>DHAc sırasına göre düşer.



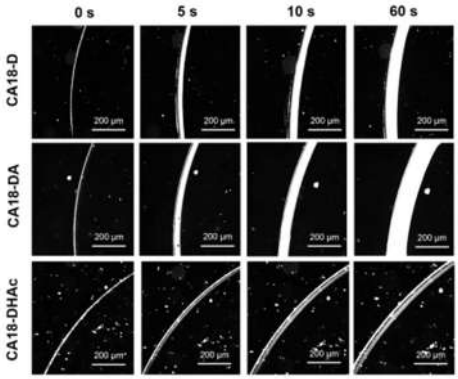
Şekil 3. Dolaşıklık konsantrasyonları.

Artık gibbs serbest enerjisi sonuçlarına göre (Şekil 4), en yüksek çözücü-çözücü olmayan etkileşimi, muhtemelen asetik asidin daha yüksek hidrojen bağlama kapasitesi nedeniyle DHAc-su sisteminde görülmüştür. Etkileşim sıralaması DMSO-su ve DA-su şeklinde devam eder.

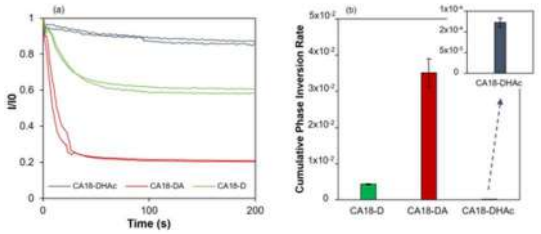


Şekil 4. Artık gibbs serbest enerjisi.

CA18-DHAc, CA18-D, ve CA18-DA için faz ayrımına karşı çözelti kararlılığını gösteren bulutlanma noktası değerleri sırasıyla %8,1, 10,3 ve 13,3 bulunmuştur. Faz değişim kinetiğinin sırasıyla mikroskop ve ışık geçirgenliği ile incelendiği Şekil 5 ve 6'ya göre, faz değişimi hızının DMSO-aseton karışımı ile en yüksek ve DMSO-asetik asit karışımı ile en yavaş olduğu görülmektedir. Bu sıra çözücü kalitesindeki azalma, su-çözücü etkileşimindeki artma ve faz değişimi kararlılığındaki azalma ile aynı yöndedir. Bu sonuçlar membran özellikleri üzerindeki kinetik ve termodinamik etkilerin karşılaştırılmasını zorlaştırır.



Şekil 5. Optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 6. Işık geçirgenliği sonuçları.

Şekil 7'deki alkali hidroliz sonrasında öncül ve selüloz membranların (CA-AH) performanslarındaki değişiklikler, selüloz zincirlerinin alkali ortamda kısmi bozunması sonucunda gözeneklerde daralmanın eşlik ettiği daha gevşek bir membran matrisi ile açıklanmıştır. Yapıdaki değişimlerin performansa etkisi, taşınım mekanizmalarının farklı olduğu ve sırasıyla gözenek akışı, hem gözenek akışı hem çözünme-yayılma ve sadece çözünme-yayılma modeli ile açıklanan CA18-DHAc, CA18-DA ve CA25-DA-5E membranlarda farklı yönlerde olmuştur.

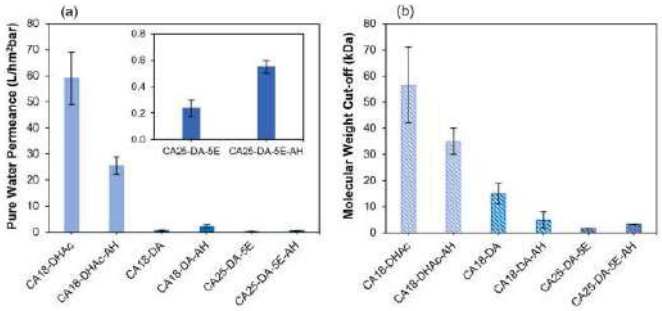


Figure 7. CA and CA-AH membran çiftlerinin performansları.

Anahtar Kelimeler: Faz Değişimi, Selüloz Asetat Membran, Yardımcı Çözücü, Alkali Hidroliz, Selüloz Membran

Kaynakça

1. Sukma, F. M.; Çulfaz-Emecen, P. Z. Cellulose Membranes for Organic Solvent Nanofiltration. *J. Membr. Sci.* 2018, *545*, 329-336.

2. Konca, K.; Çulfaz-Emecen, P. Z. Effect of Carboxylic Acid Crosslinking of Cellulose Membranes on Nanofiltration Performance in Ethanol and Dimethylsulfoxide. J. Membr. Sci. 2019, 587.

3. Durmaz, E. N.; Zeynep Çulfaz-Emecen, P. Cellulose-Based Membranes via Phase Inversion Using [EMIM]OAc-DMSO Mixtures as Solvent. Chem. Eng. Sci. 2018, 178, 93−103.

4. Rasool, M. A.; Vankelecom, I. F. J. Preparation of Full-Bio Based Nanofiltration Membranes. J. Membr. Sci. 2021, 618, 118674.

5. Savas-Alkan, ¸ A.; Çulfaz-Emecen, P. Z. Solvent Recovery from Photolithography Wastes Using Cellulose Ultrafiltration Membranes. J. Membr. Sci. 2022, 647, 120261.

6. Nguyen Thi, H. Y. et al. Closing the Sustainable Life Cycle Loop of Membrane Technology via a Cellulose Biomass Platform. ACS Sustain. Chem. Eng. 2022, 10 (7), 2532−2544.

7. Hung, W.-L. et al. On Initiation of Macrovoids in Polymeric Membranes - Effect of Polymer Chain Entanglement. J. Membr. Sci. 2016, 505, 70−81.

MİKROKANALLARDA İKİ FAZLI AKIŞLARDA ARAYÜZEY KARARSIZLIĞI

Yiğit Ağanoğlu* & A. Kerem Uğuz

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
yigit.aganoglu@windowslive.com

Özet

Bu çalışmanın amacı, bir mikrokanal içinde akan iki karışmayan sıvı arasındaki elektrohidrodinamik kararsızlığı ve damlacık oluşumunu deneysel olarak incelemektir. İki karışmayan sıvı bir mikrokanalın içine pompalandığında, akışın laminer rejiminden dolayı aralarında düz ve kararlı bir arayüzey meydana gelir.[1] Harici bir elektrik alan, arayüzeye dik bir yönde uygulanırsa, arayüzey bozulabilir ve deforme olabilir. Bu fenomene elektrohidrodinamik (EHD) kararsızlık denir ve damlacıkların oluşumu ve manipülasyonu için kullanılabilir. [2-8]

Arayüzey kararsızlığı kullanılarak oluşturulan damlacıkların akış içerisindeki hareketleri, bölünmeleri ve odaklanmaları, istenilen akışkan/damlacık davranışına göre önceden tasarlanmış kanal geometrilerinin kanal yapısına işlenmesiyle de mümkündür ancak bu yöntem, hedeflenen her damlacık davranışına göre mikrokanal yapısının yeniden tasarımını ve tasarlanan kanalın yeniden yapımını gerektirmesi dolayısıyla pahalı ve az verimlidir. Kanal içerisindeki akışa doğru noktalarda ve miktarlarda uygulanan harici elektrik alan ile istenilen arayüzey kararsızlığını ve sonucunda oluşacak damlacıkların hareketini kontrol etmek mümkündür. [9-12] Bu sayede de, istenilen akışkan/damlacık davranışı, mikrokanal bir kere tasarlanıp üretildikten sonra, istenilen şekilde kontrol edilebilir.

Problem Durumu

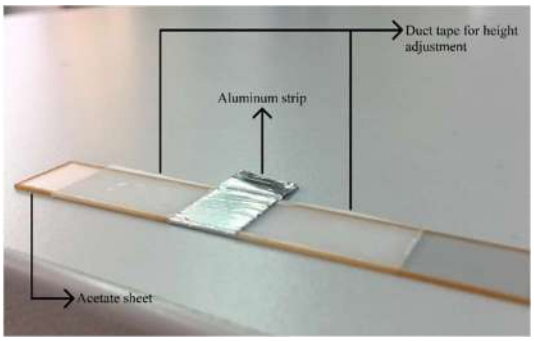
Bu çalışmada kullanılan kanalların üretiminde yaygın olarak kullanılabilecek yöntemler mevcuttur. Litografi, elektrikli kimyasal dağlama, kalıplama ve CNC freze bu yöntemlerden bazılarıdır.[3] Ancak, bu çalışmada kullanılan mikrokanalların üretiminde dikkate alınması gereken parametre (kanal uzunluğu, derinliği ve genişliği; elektrot boyu, kanala pompalanacak faz sayısı) çeşitliliği, elektrotların kanal duvarlarına entegrasyonu ve kullanılan kanalların temizlenme zorluğu bu yöntemleri pahalı ve verimsiz kılmaktadır.

İki karışmayan sıvı arasındaki arayüzey kararsızlığı, deneylerin sonuçlarının da gösterdiği üzere birçok değişkene bağlıdır. Kanala pompalanan sıvıların viskozite oranı, akışın dengeye geldiği durumda fazların kalınlık oranı, kanal duvarlanın elektrotla kaplı olan kısmının uzunluğu, elektrik alan oluşturmak için kullanılan alternatif akımın frekansı ve dalga formu bu değişkenlerden bazılarıdır.[9][12] Bunun yanı sıra kullanılan fazların akışkan özelliklerin (Newtonyen veya Newtonyen olmayan) hem arayüzeyde kararsızlık oluşturcak voltaja hem de bu voltajın üzerindeki değerlerde oluşan damlacıkların hacimlerine ve oluşma frekanslarına etkisi ölçülmelidir.

Yapılan mikrokanalların fiziksel limitasyonlarından dolayı, uygulanan voltaj belli bir değerin (3.5-4.0 kV) üzerine çıkamamakta, dolayısıyla da bu voltajda oluşan damlacıklar gözlenememektedir. Kanal yapımındaki iyileştirmeler ile dala küçük damlacıklar elde etmek mümkün olabilir.

Yöntem

Deneylerde kullanılan mikrokanallar iki PMMA plaka arasında oluşturulmaktadır. Alt plaka düz ve deliksiz iken üst plakada 3 adet delik bulunmaktadır. Bunlardan ikisi kanala pompalanan sıvılar için giriş, diğeri içinde kanalda akan sıvılar için çıkış niteliğindedir. Kanal duvarını oluşturan yapının iskeleti asetat filmlerdir ve duvarın elektrot kısmını ise asetat filmin etrafına sarılan alüminyum bant oluşturmaktadır. Alüminyum bantın her iki tarafına sarılan bant yüksekliğin eşitlenmesi için kullanılır. Son olarak da duvarı oluşturan parçalar ile alt ve üst plaka birbirine çift taraflı bant ile yapıştırılmıştır.



İki sıvı (dağılan ve sürekli faz) kanal içerisine şırınga pompası ile yollanır. Kararlı arayüzeyin oluşması beklendikten sonra ise uygulanan alternatif akım elektrik alan yavaşça artırılır ve arayüzeyin davranışı mikroskopa bağlı kamera aracılığı ile gözlemlenir. Arayüzeyde bozulma gözlemlendiğinde ise uygulanan voltaj, kritik voltaj olarak kaydedilir.

Kritik voltaj aşıldıktan sonra, belli voltajlarda kanaldan geçen damlacıkların görüntüleri örneklenir. Bu damlacıkların hacimleri yazılım yardımıyla hesaplandıktan sonra ise kanalda oluşan (ortalama) damlacık hacimleri uygulanan voltaj değerleri ile bir grafiğe konulur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada üretilen damlacıkların hacmi 0.4 ila 1.5 μL aralığındadır. Bu çalışmada yapılan deneylerde, 10 veya 20 mm elektrot uzunluğunda 1.10 mm genişliğinde ve 0.36 veya 0.55 mm derinliğinde el yapımı mikrokanallar kullanılmıştır. İki Newtonyen sıvı arasındaki EHD kararsızlığın araştırılması için, dağılmış faz olarak 50 cSt kinematik viskoziteli silikon yağı ve sürekli faz olarak etilen glikol (EG) kullanılmıştır; uygulanan elektrik alan arayüzeye normaldir ve büyüklüğü 0.68 ila 2.18 kV aralığındadır. Newtonyen bir sıvı ile Newtonyen olmayan bir sıvı arasındaki arayüzeyin EHD kararsızlık analizi için, dağılmış faz aynı tutulup sürekli faz bir ksantan sakızı / sulu gliserol çözeltisi ile değiştirilip; uygulanan gerilimler, 0.54 ila 2.73 kV aralığında kalmıştır. Son olarak, Newtonyen olmayan fazda silikon yağı damlacıklarının oluşumu ve damlacık büyüklüğünün kalınlık oranına ve uygulanan gerilime bağlılığı incelenmiştir. Damlacıkların oluşması için uygulanan gerilimler sistemin kritik geriliminin üstündedir ve 0.96 ila 3.53 kV arasındadır.

Dağılan faz kalınlığı/sürekli faz kalınlığı arayüzeyin kararlılığını artırıcı özelliktedir. Bu sonuca göre yağ fazının kalınlığı arttıkça kritik voltaj artar. Bu sonuç hem Newtonyen hem de Newtonyen olmayan sürekli faz deneylerinde geçerlidir.

Uygulanan elektrik alanın frekansı (f) iki farklı değerde tutularak ölçüm yapılmış ve yüksek frekansın daha kararlı bir arayüzeye sebep olduğu gözlemlenmiştir. 5 kHz frekansında ölçülen kritik voltaj değerleri 0.5 kHz'dekilere göre daha yüksektir.

Elektrot boyunun (Le) ise arayüzey kararsızlığını desteklediği görülmüştür. 10 mm elektrota sahip düzenekteki arayüzeyin kritik voltajı 20 mm elektrotlu sissteminkinden yüksektir.

Newtonyen olmayan sürekli faza sahip sistemde yapılan damlacık boyu (Vdroplet) ölçümlerinde ise damlacık boyu ile uygulanan voltaj arasında negatif korelasyon bulunmuştur. Bununla birlikte, bu sistemde kararsızlığın oluşturduğu damlacık hacimleri kaydadeğer değişkenlik göstemekte ve farklı voltajlar birbirine yakın damlacık boyutlarına sebep olabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: mikrokanal; arayüzey kararsızlığı, mikroakışkanlar; elektrohidrodinamik kararsızlık; akışkanlar mekaniği

Kaynakça

1. J. Atencia and D.J. Beebe, "Controlled microfluidic interfaces," Nature, vol. 437, 2005.

2. G.M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics," Nature, vol. 442, 2006.

3. G.S. Fiorini and D.T. Chiu, "Disposable microfluidic devices: fabrication, function, and application.," Biotechniques, vol. 38, 2005.

4. Y.J. Kang et al., "Label-free viscosity measurement of complex fluids using reversal flow switching manipulation in a microfluidic channel," Biomicrofluidics, vol. 7, 2013.

5. E.B. Magnusson et al., "Real-time optical pH measurement in a standard microfluidic cell culture system.," Biomed. Opt. Express, vol. 4, 2013.

6. A.Y. Hsiao et al., "Microfluidic system for formation of PC-3 prostate cancer co-culture spheroids," Biomaterials, vol. 30, 2009.

7. A. Xiang et al., "An aptamer-based immunoassay in microchannels of a portable analyzer for detection of microcystin-leucine-arginine," Talanta, vol. 130, 2014.

8. T. Nisisakoet al., "Droplet formation in a microchannel network," in Lab on a Chip, 2002.

9. S. Altundemir et al., "Droplet formation and its mechanism in a microchannel in the presence of an electric field," Fluid Dyn. Res., 2018.

10. D.A. Saville, "Electrohydrodynamics:The Taylor-Melcher Leaky Dielectric Model," Annu. Rev. Fluid Mech., vol. 29, 1997.

11. K. Abdella and H. Rasmussen, "Electrohydrodynamic instability of two superposed fluids in normal electric fields," J. Comput. Appl. Math., vol. 78, no. 1, 1997.

12. O. Ozen et al., "Electrohydrodynamic linear stability of two immiscible fluids in channel flow," Electrochim. Acta, vol. 51, no. 25, 2006.

L VE T KANALLARDA KABARCIK VE SLUG UZUNLUKLARININ MAKİNE ÖĞRENMESİ İLE MODELLENMESİ

Özge Akyavaşoğlu & Ertuğrul Erkoç*

Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi
ertugrul.erkoc@btu.edu.tr

Özet

Kabarcık ve slug uzunlukları Taylor akışında kütle ve ısı transferini belirleyen önemli bir parametredir. Bu çalışmanın amacı, kanal özellikleri, akış koşulları gibi birçok değişkenden etkilenen bu parametrenin makine ögrenmesi ile regresyonudur. Çalışmada, hidrojen ve karbonmonoksitin benzin ile birlikte L ve T tipi kanallarda oluşturduğu Taylor akışı görüntülendi ve elde edilen görüntüler işlenerek kabarcık ve slug uzunlukları belirlendi. Elde edilen uzunluklar hem boyutsuz sayılar yardımı ile modellendi. Sonuç olarak, kanal boyunca sabit bir kabarcık ve slug uzunluklarının kanal tipine bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Farklı gaz ve sıvı çizgisel hızları ile yapılan incelemelerde uzunlukların Burr dağılımına uyduğu sonucuna varıldı. Yapılan regresyon çalışmalarında sadece boşluk oranı ve kanal tipi kullanılarak tam uyumlu (R^2=1,00) slug uzunluğu modellendi. Kabarcık uzunluğu içinse, bu parametrelerin yanında sıvı Re sayısı ile tam uyumlu sonuç elde edildi. Bu sonuçların literatürde yer alan kabarcık ve slug uzunluk modellerine oldukça başarılı olduğu görüldü. Elde edilen modellerin boşluk oranı içermesi, makine öğrenmesi ile başarılı bir kabarcık ve slug uzunluğunu öngörüsünün yarı-deneysel olarak gerçekleşebileceği sonucuna varıldı.

Problem Durumu

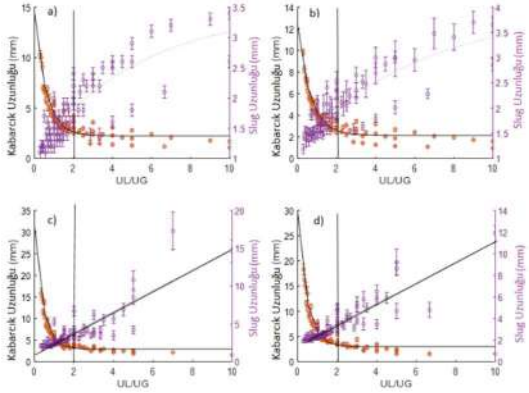
Taylor akışında kabarcık ve slug uzunluğu kanal geometrisi, gaz ve sıvı faz özellikleri ve çalışma koşulları gibi birçok parametreden etkilenir [1]. Geometri, kütle transferi, boyutsuz sayılar kabarcık ve slug uzunluklarını belirlemek için kullanılır [2]. Sıvı ve gaz faz etkileşiminden oluşan bu akış türünde boyutsuz sayılar kullanılarak ölçeklendirme kanunu (scaling law) temelli çeşitli modeller öne sürülmüştür. Re ve Eö sayıları ile başlayan bu süreçte [4] tutma oranları, Ca sayıları gibi birçok boyutsuz sayı kullanılmıştır [5]. Bu durum hem veri azlığı hem de ölçeklendirme kanunu kaynaklı ile sınırlılıklar getirmektedir [6]. Her yeni bir modelin eklenen ve çıkartılan boyutsuz sayılar ile önceki modellerden daha başarılı olduğu açıkça görülür. Ayrıca, kabarcık ve slug uzunluklarının anormal davranış gösterdiğine dair çalışmalar mevcuttur. Günümüzde çeşitli programlar yardımı akış görüntüleri hızlı bir şekilde işlenebilmektedir. Elde edilen verilerin çokluğu ile akış davranışları çok daha geniş parametreler ile değerlendirilebilir. Yapay zekâ ve makine öğrenmesi kavramlarının akış kontrolünde kullanılmasına dair çeşitli çalışmalar vardır. Örneğin kabarcıklı kolon reaktörde kabarcık uzunluklarının modellendiği çalışmalar mevcuttur [7]. Benzer çalışmalar taylor akışı içinde uygulanabilir.

Yöntem

Gaz faz (Hidrojen ve Karbonmonoksit) ve sızı faz benzin 1 mm kare L ve T tipi kanallar yardımıyla bir araya getirilerek Taylor akışı oluşturuldu. Oluşan akış yüksek hızlı kamera yardımı CMC-4000) ile görüntülendi. Elde edilen görüntüler öncelikle görüntü eşikleme yöntem, ile binarize edildi. Binarize edilen resimler segmentasyon yöntemi ile kabarcık ve slug uzunluklarını elde etmeye uygun hale getirildi. Obje belirleme yöntemi kullanılarak kabarcıklar belirlendi. Kabarcıkların uç noktaları baz alınarak kanal içerisinde var olan kabarcık ve slugların uzunlukları belirlendi. Reaktör girişi ve çıkışı olarak iki farklı noktada uzunluk ölçümü yapıldı. Ayrıca, kanal içerisimdeki kabarcık hızı belirlendi. Elde edilen uzunlukların ortalama, standart sapma, yüzde standart sapma(%SS) ve kanal boyunca değişimleri bulundu ve makine öğrenmesi ile lineer, logaritmik, Gaussian prosess regression, yapay sinir ağları, ağaç modelleri gibi birçok regresyon modelleri denendi. Bu modeller için literatürde bulunan gaz faz Re sayısı Sıvı faz Re sayısı, tutma oranı, dinamik tutma oranı, Eö sayısı, Gaz ve sıvı faz Ca sayıları kullanılmıştır. Sonuç olarak makine öğrenmesi ile korelasyon sabiti, ortalama hata karesi gibi faktörler baz alınarak en uygun sonuç bulundu. Tüm görüntü işleme ve regresyon işlemleri için Matlab programı kullanıldı.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan deneylerde gaz faz hızı (UG) 10-70 mm/s sıvı faz hızı (UL) 20-200 mm/s aralığında taylor akışı elde edilmiştir. Elde edilen kabarcık uzunluklarının UL/UG'ye karşı grafiği çizildiğinde eğrinin daha önceki çalışmada [5] belirtildiği gibi üstel olduğu Şekil 1.'de görülür. Slug uzunluğu içinse L tipinde ustel şekilde iken T tipi reaktörde lineer şekildedir. Daha önce yapılan çalışmalarda UL/UG kararlılığın bir ölçüsü olarak görülür. Bu değerin 0,25-2 aralığında olduğu durumlarda, Taylor akışının kararlı olduğu bilinmektedir [4]. Elde edilen uzunlukların bu kriterlerde %SS değeri sabit kalmaktadır (kabarcık=4,7 & slug=7,9). Buna rağmen sadece reaktör girişindeki ölçümler baz alınarak bu kriter uygulandığında bu %SS değerleri kabarcık ve slug için sırası ile %2,39 ve %2,60 olarak değişmektedir. Ayrıca, UG'nin kabarcık hızına (VB) oranı (UG/VB), taylor akışında akış homojenliğini belirtir. UG/VB<0,5 olduğu durumlar homojen kabul edilir. Bu durumu sağlayan akış koşulları baz alındığında %SS değerlerinin sırası ile %3,8 ve %4,2'ye düştüğü görülür.



Şekil 1. UL/UG'ye karşı kabarcık ve slug uzunluğu a) L- tipi kanal H_2-benzin b) L-tipi kanal CO-benzin c) T- tipi kanal H_2 benzin d) T- tipi kanal CO-benzin

Normal bir dağılım için skewness ve kurtosis değeri incelendiğinde bu değerlerin normal dağılım için uygun aralıkta (skewness > | 2 | , Kurtosis > | 7 |) olmadığı görülür. Bu nedenle yapılan denemelerde One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test ile en uygun dağılım modelinin Burr modeli olarak görülmüştür. Bu model, kullanım ömrü gibi belirli bir hayat döğüşüne sahip işlemler de kullanılır. Taylor akışında, kabarcıkların birleşme eğilimi bu duruma neden olmuş olabilir.

Literatüde yer alan 3 kabarcık 5 slug uzunluğu modelinde toplam 8 adet boyutsuz sayı kullanılmıştır. Bu sayıların tamamı makine öğrenmesi ile modellenmiş sonuç olarak aşağıdaki denklemler ile elde edilmiştir. (ReL=sıvı faz Re sayısı, LB=kabarcık uzunluğu, LS=Slug uzunluğu dh=hidrolik çap) Gaussian prosess regsresison ile yapılan modellemelerde R^2=1,00 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, literatürde daha önce vurgulandığı gibi kabarcık ve slug uzunluklarının yarı deneysel olarak belirlenmesi gerektiğini gösterir.

$$\frac{L_B}{d_h} = f\left(Re_L, \frac{L_B}{L_B+L_s}, Kanal\ tipi\right)$$

$$\frac{L_s}{d_h} = f\left(\frac{L_B}{L_B+L_s}, \left(1 - \frac{L_B - \frac{1}{3d_h}}{L_B+L_s}\right)\right)$$

Anahtar Kelimeler: Taylor akışı, hidrodinamik, mini kanal, kabarcık ve slug uzunluğu, makine öğrenmesi

Kaynakça

[1]Liang, Q., Ma, X., Wang, K., et a., (2019). Scaling of the bubble/slug length of Taylor flow in a meandering microchannel. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *27*(11), 2615-2625.

[2]Leclerc, A., Philippe, R., Houzelot, V., Schweich, D., & De Bellefon, C. (2010). Gas–liquid Taylor flow in square micro-channels: new inlet geometries and interfacial area tuning. *Chemical Engineering Journal*, *165*(1), 290-300.

[3]Angeli P, Gavriilidis A. Hydrodynamics of Taylor flow in small channels: A Review. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. 2008;222(5):737-751. doi:10.1243/09544062JMES776

[4]Qian, D., & Lawal, A. (2006). Numerical study on gas and liquid slugs for Taylor flow in a T-junction microchannel. *Chemical Engineering Science*, *61*(23), 7609-7625.

[5]Butler, C., Lalanne, B., et al., (2018). Mass transfer in Taylor flow: Transfer rate modelling from measurements at the slug and film scale. *International Journal of Multiphase Flow*, *105*, 185-201.

[6]Zhang, M., Wang, G., Pan, L. M., & Ishii, M. (2022). Experimental study of bubble size distribution in bubbly and bubbly-to-slug transition flow. *International Journal of Multiphase Flow*, *146*, 103852

[7]Biessey, P., Bayer, H., Theßeling, C.,et al., (2021). Prediction of Bubble Sizes in Bubble Columns with Machine Learning Methods. *Chemie Ingenieur Technik*, *93*(12), 1968-1975.

AYÇİÇEĞİ KABUĞUNUN AKTİF KARBON ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Hürrem Hatice Cin, Canan Şamdan* & Ilknur Demiral

Kimya Mühendisliği Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
caydin@ogu.edu.tr

Özet

Aktif karbonlar yüzey özellikleri ve gözenek yapıları sayesinde yüksek adsorplama gücüne sahip çok yönlü adsorbanlardır. Aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılan hammaddeler linyit, odun, kömür ve hindistan cevizi kabuğudur. Yüzey alanının yüksek oluşu, gözenekli yapıda olması ve düşük maliyetle üretilebilmesi endüstride adsorban olarak kullanımını yaygınlaştırmıştır. Bir çok alanda kullanılabilen aktif karbonun biyokütleden ucuz ve yerel olarak üretilebilirliği atık bertarafı ve biyokütlenin yeniden kullanılabilirliği açısından oldukça önemlidir. Sıfır atık yaklaşımını benimseyen Türkiye'de tarımsal alanlardan ya da çeşitli fabrikalardan ortaya çıkan organik atıkların aktif karbon gibi birçok alanda kullanılabilen bir ürüne dönüştürülmesi bir açıdan Türkiye'nin 11. Kalkınma Planı'na hizmet etmektedir. Bu amaçla çalışmamızda ayçiçeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla $ZnCl_2$ kimyasal ajanı kullanılarak aktif karbon üretimi yapılmıştır. Aktif karbon 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 emdirme oranlarında ve 400, 500 ve 600°C karbonizasyon sıcaklıklarında üretilmiştir. Üretilen aktif karbonların yapısal özellikleri ve fonksiyonel grupları BET, FTIR ve SEM analizleri ile belirlenmiştir. BET analizi sonuçları incelendiğinde en yüksek yüzey alanı (1501 m^2/g) ve gözenek hacmine (0,842 cm^3/g) sahip aktif karbonun 4:1 emdirme oranında ve 500°C sıcaklıkta üretildiği görülmüştür.

Problem Durumu

Tarımın yaygın olarak yapıldığı ülkemizde tarımsal ürünlerin tarladan tüketiciye ulaştırılması sürecinde çeşitli aşamalarda odunsu yan ürünler ve biyokütle olarak değerlendirilebilecek çeşitli atıklar oluşmaktadır. Bu atıklar ekonomik değeri oldukça az olan ürünler olup yakacak olarak kullanılmalarının yanı sıra sıklıkla çöp sorunu oluştururlar. Dolayısıyla, bu düşük maliyetli yan ürünlerin değerlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Çalışmanın temelini oluşturan problemlerden biri Türkiye'de bol miktarda bulunun tarımsal yan ürünlerin biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmesi ve katma değeri olan bir ürüne dönüştürülmesi ile geri dönüşümünün sağlanmasıdır. Aktif karbon amorf yapıya sahip olup geniş bir gözenek boyutu yelpazesine sahip gözenekli yüzeye sahip bir malzemedir. Aktif karbonların hem gözenek içi duvarlarında hem de dış yüzeylerinde hidrojen, azot, kükürt ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar bulunabilir. Bu fonksiyonel grupların yüzeydeki derişimi, asidik, bazik, amid, amin vb. çeşitli moleküller olabilen türleri aktif karbonun hazırlanması için kullanılan başlangıç materyaline, üretim sürecinde kullanılan aktivasyon yöntemine ve kullanılan kimyasallara bağlıdır. Aktif karbonlar karbon içeriği yüksek materyallerden üretilebilirler. Ticari aktif karbonlar odun, hindistan cevizi kabuğu, lignin veya kömür gibi doğal maddelerden üretilmesine karşın biyokütle yenilenebilir ve ucuz karbon kaynağı olarak kömüre ve diğer kaynaklara alternatif oluşturmaktadır (Crini, 2006, Atemkeng et al. 2021).

Literatürde mısır sapı, küspe, çam tozu (Peng et al. 2020), palmiye gövdesi (Pal et al. 2020), fındık kabuğu (Chairunnisa et al. 2021), muz kabuğu (Nguyen et al. 2020) gibi çeşitli biyokütlelerden aktif karbon üretilmiş ve çeşitli alanlarda kullanımı araştırılmıştır. Biyokütlenin aktif karbona dönüştürülmesi atık bertarafının maliyetini azaltmaya yardımcı olurken bir yandan da mevcut ticari aktif karbonlara potansiyel olarak ucuz bir alternatif sağlar.

Yöntem

Ayçiçeği kabuğunun kimyasal aktivasyonu $ZnCl_2$kimyasal ajanıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 kütlece kimyasal madde/ayçiçeği kabuğu emdirme oranlarında gerçekleştirilmiştir. Belirlenen tanecik boyut aralığındaki numune, uygun emdirme oranlarında, belirlenen miktarda $ZnCl_2$ içeren 200 mL sulu çözeltiye eklenerek 65 °C'de 6 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Emdirme işleminden sonra çözelti süzülmüştür ve bir gece oda koşullarında bekletilmiştir. Süzme sonrası elde edilen numune 75 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur.

Ayçiçeği kabuğunun karbonizasyonu reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörde ısıtma hızı 10 °C/dk, azot gazı debisi ise 0,2 L/dk olarak belirlenmiştir. İşlem sırasında karbonizasyon için hazır hale getirdiğimiz numuneden 10 g tartılarak belirlenen sıcaklıklarda (400,500 ve 600 °C'de) ısıtılmış ve 1 saat bu sıcaklıklarda tutularak işlem gerçekleştirilmiştir.1 saat sonrasında reaktör azot gazı altında soğutulmuştur. Karbonize sonrası elde edilen numuneler pH değeri 6 oluncaya kadar sıcak distile su ile yıkanmıştır. Yıkanan numune etüvde 24 saat kurutulmuş ve hava geçirmez kaplarda saklanmıştır.

Ayçiçeği kabuğundan üretilen aktif karbonların azot gazı adsorpsiyonu ile -196 ˚C'de Aoutochrome Autosorb-1C cihazı kullanılarak; yüzey alanları, gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Üretilen aktif karbonların fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FTIR analizi, yüzey morfolojisi ve gözenek yapısının belirlenebilmesi için SEM analizi yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Kökeni Kuzey Amerika'dan gelen, Asteraceae familyasına ait olan Ayçiçeği Dünya çapında bir çok ülkede olduğu gibi Türkiye'de de bol miktarda yetiştirilmektedir (Andrew vd., 2013). Ayçiçeği, önemli bir yağlı tohum kaynağı, yiyecek ve süs bitkisidir (Hu vd., 2010). Ayçiçeği bitkisi kaba, tüylü bir gövdeye, geniş, kaba dişli, kaba yapraklara ve dairesel çiçek kafalarına sahiptir (Khaleghizadeh, 2011). Ayçiçeği, ekonomik değerinin çoğunu tohumlarından çıkarılan yağdan elde eder. Ülkemiz yağlık ayçiçeği ekiliş alanları 8,1 milyon dekardır. Diğer yandan yağlık ayçiçeği üretimi 2021 yılında 2,22 milyon tona ulaşmıştır (Tarım ve Orman Bakanloğı, 2022). Bu derece bol olarak ülkemizde yetiştiriciliği yapılan ayçiçeğinin atığı olan ayçiçeği kabuğunun da bol olması dolayısıyla aktif karbon üretimi için uygun biokütle kaynağı olacağı düşünülmüştür.

Aktif karbon $ZnCl_2$kimyasal aktivasyon yöntemiyle 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 emdirme oranlarında ve 400,500 ve 600 °C sıcaklıklarda üretilmiştir. Üretilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanları, gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları ve gözenek boyut dağılımları BET analizi ile belirlenmiştir. En

yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik hacmi sırasıyla 1501 m^2/g, 0,842 cm^3/g olarak 4:1 emdirme oranında ve 500 °C sıcaklıkta üretilen aktif karbonda bulunmuştur. Karbonizasyon sıcaklığı ve $ZnCl_2$/hammadde oranı arttıkça katı ürün veriminin azaldığı gözlemlenmiştir.

Aktif karbonun gözenek boyut dağılımları 2:1,3:1 ve 4:1 emdirme oranlarında daha çok 10-20 Å (1-2 nm) arasında az da olsa 20—60 Å (2-6 nm) arasında pikler verdiği gözlemlenmiştir. Mezo ve mikro gözenek yapıları içerdiği belirlenmiştir. Aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri incelendiğinde, 1:1 ve 3:1 emdirme oranlarındaki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin Tip I izotermine uyduğu, 2:1 ve 4:1 emdirme oranlarındaki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin ise Tip I ve Tip IV izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Aktif karbonların SEM görüntülerine bakıldığında ilk başta gözenekler az ve dağınık biçimdedir. Artan sıcaklık ve $ZnCl_2$emdirme oranıyla birlikte düzenli ve daha gözenekli bir yapı görülmektedir.

Yüzey fonksiyonel grupların incelenmesi için yapılan FTIR analizinde, üretilen aktif karbonların benzer pikler verdiği görülmüştür. Emdirme oranı arttıkça piklerin dalga boylarında artış meydana gelmiştir. Bunun sebebi ayçiçeği kabuğunun yapısında var olan bazı selüloz bazlı bileşenlerin ve yüzeydeki nemin karbonizasyon sonucu hammaddeden ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Aktif karbonlar genel olarak alkol, metil grupları, ester, karbonil ve karboksil grupları ve aromatik grupları içermektedir.

Bu çalışma, ülkemizde üretimi yaygın olan ve bir atık olan ayçiçeği kabuğunun değerlendirilerek yüzey alanı ve gözenekliliği yüksek, verimli ve yüksek kapasiteli aktif karbonlar üretilebileceğini kanıtlamıştır. Ayçiçeği kabuğu genel olarak yakacak olarak kullanıldığı için çevre açısından aktif karbona dönüştürülerek bu şekilde değerlendirilmesi oldukça önemlidir. Aktif karbonun her türlü biyokütle kaynağından üretilebiliyor oluşu en büyük avantajıdır.

Anahtar Kelimeler: Biokütle, aktif karbon, karakterizasyon

Kaynakça

Andrew, R. L., Kane, N. C., Baute, G. J., Grassa, C. J., Rieseberg, L. H., (2013) Recent nonhybrid origin of sunflower ecotypes in a novel habitat, Molecular Ecology, 22(3), 799-813. https://doi.org/10.1111/mec.12038

Atemkeng, C.D., Anagho, G.S., Tagne, R.F.T., Amola, L.A., Bopda, A., Kamgaing, T., (2021) Optimisation of 4-nonylphenol adsorption on activated carbons derived from safou seeds using response surface methodology, Carbon Trends, 4:100052. https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100052

Chairunnisa, Miksik, F., Miyazaki, T., Thu, K., Miyawaki, J., Nakabayashi, K., Wijayanta, A.T., Rahmawati, F., (2021) Development of biomass based-activated carbon for adsorption dehumidification, Energy Rep, 7:5871–5884. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.09.003.

Crini, G., (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, Bioresource Technology, 97, 1061-1085. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001

Hu, J., Seiler, G. J.,Kole, C., (2010) Genetics, genomics and breeding of sunflower, Science Publishers ; Marketed and distributed by CRC Press.

Khaleghizadeh, A., (2011) Effect of morphological traits of plant, head and seed of sunflower hybrids on house sparrow damage rate, Crop Protection, 30(3), 360-367. https://doi.org/10.1016/j.cropro.2010.12.023

Nguyen HT, Phuong VN, Van TN, Thi, P.N., Lan, P.D.T., Pham, H.T., Cao, H.T., (2020) Low-cost hydrogel derived from agro-waste for veterinary antibiotic Removal: Optimisation, kinetics, and toxicity evaluati, Environ Technol Innov, 20:101098. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101098

Pal A, Uddin K, Saha BB, Thu, K., Kil, H., Yoon, S., Miyawaki, J., (2020) A benchmark for CO2 uptake onto newly synthesised biomass-derived activated carbons, Appl Energy, 264:114720. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114720

Peng Z, Xu Y, Luo W, (2020) Conversion of Biomass Wastes into Activated Carbons by Chemical Activation for Hydrogen Storage, ChemistrySelect, 5:11221–11228. https://doi.org/10.1002/slct.202000877

https://www.tarimorman.gov.tr/BUGEM/Belgeler Son erişim tarihi: 09.06.2023

HKUST-1 VE HKUST-1@GO KATKILI PVDF/PVP HİBRİT MEMBRANLARIN PERVAPORASYON İLE DESALİNASYON PERFORMANSI

Sevgi Kemeç, Huriye Ceren Kurçin & Derya Ünlü*

Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi
derya.unlu@btu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada desalinasyon için pervaporasyon prosesi önerilmiştir. Pervaporasyon düşük enerji tüketimi, kolay opere edilmesi, düşük maliyeti ve yüksek ayırma performansı gibi özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Desalinasyon için hidrofobik/hidrofilik polimer kombinasyonları kullanılarak blend membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu membranların akı ve tuz giderim performansını iyileştirmek için metal organik kafes yapı (MOF) HKUST-1 ve HKUST-1 metal organik kafes yapısına grafen oksit bağlanarak HKUST-1@GO yapıları katkı maddeleri olarak kullanılarak hibrit membranlar elde edilmiştir. Membran malzemesi olarak poliviniliden florür ve polivinilpirolidon polimerleri kullanılarak membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan katkı maddeleri FTIR ve XRD kullanılarak, membranlar ise FTIR, XRD, SEM, TGA ve temas açısı kullanılarak karakterize edilmiştir. PVDF/PVP blend membranına ilave edilen katkı maddesi miktarının, besleme tuz konsantrasyonunun ve operasyon sıcaklığının akı ve tuz giderimine etkisi incelenmiştir. PVDF/PVP hibrit membranların, katkısız PVDF/PVP blend membrana kıyasla daha iyi ayırma performansı sergilediği görülmüştür. HKUST-1 ve HKUST-1@GO ilavesi membranın hidrofilitesini geliştirdiği için akı değerleri iyileşmiş ve tuz giderim performansı da %99 ve üzerine ulaşmıştır. Elde edilen sonuçlar sentezlenen HKUST-1 ve HKUST-1@GO katkılı PVDF/PVP hibrit membranların pervaporatif desalinasyon için önemli bir alternatif olduğunu göstermektedir.

Problem Durumu

Su; insanın yaşamını sürdürebilmesi için alternatifi olmayan ve vazgeçilmez bir kaynaktır [1]. Aynı zamanda su, politik ve ekonomik yönden önemlidir. Hızlıca artan nüfus, gelişen sanayi ve küresel ısınmadan dolayı oluşan iklim değişiklikleri sonuçlarına bağlı olarak kısıtlı olan tatlı su kaynakları günden güne azalmaktadır [2]. Dünyadaki su kaynaklarını %97.5 oranında okyanus ve deniz kaynaklı tuzlu sular oluştururken %2.5'luk kısmı tatlı su kaynakları oluşturmaktadır. Tatlı su kaynaklarının sadece %0.4'ü içilebilir niteliktedir [3]. Dünya nüfusunun yaklaşık %91'i tatlı su kaynaklarına erişebilmektedir [4]. Türkiye'de ise kişi başına düşen yıllık su miktarı 1.519 m3'tür. Bu değer Türkiye'nin aslında su zengini bir ülke olmadığının göstergesidir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda, 2040 yılında Türkiye'nin tatlı su kaynaklarına ulaşımının zorlaşacağı öngörülmektedir [5]. Deniz suyunun tuzluluk oranı %35'den fazla olduğu için hipertonik bir sıvıdır başka bir deyişle insan kanının tuz miktarından fazladır. Bu sebepten dolayı deniz suyunun içilmesi durumunda vücudun savunma mekanizması bozulur ve böbrekler tuzu dışarı atmak için fazla idrar üretir ve bunun sonucunda vücutta

su kaybı başlar. Bu sebeplerden dolayı insanoğlu deniz suyundan tatlı su elde etmeye yönelmiştir. Sudan tuzun arındırılması işlemine desalinasyon denir ve bilimsel olarak deniz suyunda olduğu gibi yoğun iyon ve içerisinde bulunan kimyasallardan kaynaklanan kirliliklerden arındırılarak kullanıma hazır hale getirilmesidir [6].

Yöntem

HKUST-1 sentezi

Bakır (II) nitrat hemipentahidrat ve benzen-1,3,5-trikarboksilik asit, dimetilformamid içerisinde çözdürülerek sonrasında ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Homojen karışım Teflon hidrotermal reaktöre konularak 75oC'de 24 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonrası karışım santrifüj edilmiş ve ürün toplanmıştır. Elde edilen ürün etanol ile yıkanarak 100oC'de kurutulmuştur [7].

HKUST-1@GO sentezi

Grafen oksit (GrO) ve bakır (II) nitrat hemipentahidrat, deiyonize suda homojen dağılması için ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Benzen-1,3,5-trikarboksilik asitte etanolde çözülmüştür. Her iki karışım Teflon hidrotermal reaktöre konularak 110oC'de 24 saat reaksiyona sokulmuştur. Ardından karışım santrifüj edilerek ürün elde edilmiştir. Elde edilen ürün kloroform ile yıkanmış ve 100oC'de kurutulmuştur [8].

Membran Sentezi

PVDF, N,N-Dimetilformamid içerisinde çözündürülmüş ve üzerine PVP eklenmiş ve homojen karışım elde edilene kadar çözelti karıştırılmıştır. Belirli oranlarda HKUST-1 ve HKUST-1 @GO polimerik membran çözeltisine eklenmiş ve homojen dağılım gerçekleşene kadar karıştırılmıştır. Karışım kuruması için teflon yüzeye dökülmüş 120oC'de 4 saat etüvde kurutulmuştur.

Pervaporatif Desalinasyon

Farklı konsantrasyonlarda tuz içeren sentetik tuzlu su çözeltileri hazırlanmıştır. Saflaştırılacak olan tuzlu su çözeltisi bir besleme pompası kullanılarak membran hücresine beslenmiştir. Membran hücresinin üst akımı atmosfer basıncı altında iken, alt akımı vakum pompası yardımıyla 10 mbar da tutulmuştur. Membranın ayırma performansı akı ve tuz giderim yüzdesi ile belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada HKUST-1 ve HKUST-1 @GO sentezlenmiş ve pervaporatif desalinasyonda kullanılmak üzere hibrit membranların üretimi için poliviniliden florür/ polivinilpirolidon (PVDF)/ (PVP) blend membrana eklenmiştir. HKUST-1 ve HKUST-1 @GO katkı maddeleri, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını toz kırınımı (XRD) kullanılarak karakterize edilmiştir. Hibrit membranlar ise FTIR (kimyasal bağ yapısı), XRD (kristallik ve amorf faz), taramalı elektron

mikroskobu (SEM) (morfolojik yapı), termogravimetrik analiz (TGA) (termal özellikler) ve temas açısı (hidrofilite) kullanılarak analiz edildi. Membranların FTIR analizinde HKUST-1 ve HKUST-1 @GO katkı maddelerinin membrandaki kimyasal bağ yapıları görülmüştür. SEM analizi ile katkı maddelerinin membranda dağılımı, polimer ile uyumluluğu belirlenmiştir. TGA ile termal dayanımları belirlenerek, membranların operasyon sıcaklıklarına dayanıp dayanmayacağı test edilmiştir. Membranın hidrofilitesi belirlenerek su akısına etkisi yorumlanmıştır. PVDF/PVP blend membranındaki HKUST-1 ve HKUST-1 @GO miktarının, besleme tuz konsantrasyonunun ve operasyon sıcaklığının akı ve tuz giderimine etkisi incelenmiştir. HKUST-1 ve HKUST-1 @GO miktarı ağırlıkça %1-%4 arasında, besleme tuz konsantrasyonu ağırlıkça %2-8 arasında ve operasyon sıcaklığı 30-60oC arasında incelenmiştir. Bu deneysel çalışmaların sonucunda her bir parametre için optimum operasyon koşulları belirlenmiştir. HKUST-1 ve HKUST-1@GO ilavesi ile sentezlenen PVDF/PVP hibrit membranların, katkısız PVDF/PVP blend membrana kıyasla pervaporatif desalinasyon uygulamasında daha iyi ayırma performansı sergilediği görülmüştür. Bunun nedeni HKUST-1 ve HKUST-1@GO ilavesinin membranın hidrofilitesini geliştirdiği için akı değerlerini de iyileştiriyor olmasıdır. Hibrti membranlar %99 ve üzeri tuz giderim performansı sergilemişlerdir. Hibrit membranların pervaporatif desalinasyon için tekrar kullanım performansı da incelenmiştir. Hibrit membranların tekrar kullanım boyunca ayırma performanslarını yüksek oranda koruduğu görülmüştür. HKUST-1 ve GrO@HKUST-1 katkılı PVDF/PVP hibrit membranlar, yenilikçi membran malzemeleri olarak pervaporatif desalinasyon için önemli bir adaydır.

Anahtar Kelimeler: Desalinasyon, Hibrit Membran, HKUST-1, Pervaporasyon

Kaynakça

[1] Bulut, A.P. 2021. "Artan Su İhtiyacı İçin Deniz Suyu Kullanımı ve Arıtma Teknolojileri", Turkish Journal Of Scientific Reviews, 14 (2), 124-137.

[2] Çalapkulu S. 2020. "Desalinasyon Tesisleri Deniz Suyu Arıtma Teknolojileri", Mühendis Ve Makina Güncel, 37, 36-48.

[3] Aksu, H. 2019. "Türkiye'de İçmesuyu Arıtımında Membran Uygulamaları ve Uygulama Aşamasında Karşılaşılan İşletme Problemleri", Uzmanlık Tezi, T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı- Su Yönetimi Genel Müdürlüğü.

[4] Taşdemir, Ş.R., Koyuncu, İ. 2021. "Membran Teknolojileri ile Alternatif Su Temini: Desalinasyon Ve Atıksu Geri Kazanımı", Sürdürülebilir Çevre Dergisi, 1(1), 18-30.

[5] Tırnakçı, B., Salt, Y., Salt, İ., Keyf, S. 2021. "Klinoptilolit Dolgulu PVA Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Pervaporasyon ile Desalinasyon Çalışmaları", Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 18, 711-718.

[6] Nigiz, F.U. 2018. "Deniz Suyundan Saf Su Eldesine Yönelik Zeolit 4A Katkılı Polieter Blok Amid Membran Hazırlanması ve Desalinasyon Uygulaması", Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(7), 1308 - 1314.

[7] Azizi, A., Feijani, E. A., Ghorbani, Z., Tavasoli, A. 2021. "Fabrication and characterization of highly efficient three component CuBTC/graphene oxide/PSF membrane for gas separation application", International Journal of HydrogenEnergy, 4(2), 2244-2254.

[8] Bhoria, N., Basina, G., Pokhrel, J., Kumar Reddy, K. S., Anastasiou, S., Balasubramanian, V., Karanikolos, G. N. 2020. "Functionalization Effects on HKUST-1 and HKUST-1/Graphene Oxide Hybrid Adsorbents for Hydrogen Sulfide Removal", Journal of Hazardous Materials, 394, 122565.

KARIŞTIRMANIN ZIF-L MORFOLOJİSİ ÜZERİNDE ETKİSİ

Sare Şeyma Akkol*, Halil Kalıpçılar & Levent Yılmaz

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
sare.akkol@metu.edu.tr

Özet

Bir metal organik çerçeve (MOF) türü olan ZIF-L, iki-boyutlu yapısıyla oldukça ilgi çeken çinko bazlı bir kristaldir. Gözenekli yapısı ve adsorplama özelliği ile membran ile ayırma işlemleri ve gaz adsorpsiyonu gibi süreçlerde kullanılmaktadır. Özellikle karışık matrisli membran (MMM) yapımında dolgu malzemesi olarak kullanıldığında tekli kristal yapısında bulunmasının, reddedilmesi beklenen bileşene uygulanan direncin artması açısından daha verimli olduğu düşünülmektedir. ZIF-L'nin membranlar ile gaz ayrımı üzerindeki etkisinin önemli bir bölümünün iki boyutlu kristal morfolojisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum da membran formülasyonlarında kullanılmak üzere iki boyutlu tek ZIF-L kristallerinin üretimini önemli hale getirmektedir. Literatürde ZIF-L kristalleri genellikle sulu çözeltilerden kesikli kristalizatörlerde üretilmektedir. Bu çalışmanın amacı karıştırma yönteminin ZIF-L morfolojisi üzerindeki etkisini incelemektir. Elde edilen sonuçlar karıştırma hızı ve desenine bağlı olarak tek yaprak, yıldız ve çoklu yıldız şeklinde kristaller üretilebileceği ve kristal morfolojisinin karıştırma rejimi ile kontrol edilebileceğini göstermektedir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında, bir formülasyon geliştirilerek ZIF-L kristal morfolojisi ve karıştırma rejimi arasındaki bağlantı incelenecektir.

Problem Durumu

Zeolitik imidazolat çerçeveler (ZIF) düzenli gözeneklere sahip kristal malzemelerdir. Yüksek yüzey alanına, iyi adsorpsiyon kapasitesine ve genellikle yüksek termal, kimyasal ve hidrotermal dayanıklılığa sahiptirler. Bu özellikler ZIF'leri gaz depolama, ayırma, kataliz ve ilaç taşıma gibi alanlarda kullanımı açısından ilgi çekici kılmaktadır [1]. Çinko bazlı, iki boyutlu, yaprağımsı morfolojiye sahip ZIF-L taneciği yastığımsı 9,4x7,0x5,3 Å boyutunda yastık şeklinde bit boşluğa sahiptir. Bu büyük boşluk sayesinde daha esnek bir çerçeve yapısında bulunmaktadır [2]. Karışık matrisli membranlarda dolgu malzemesinin topaklanmamış ve tek kristaller olmasının membran verimini arttıracağı düşünülmektedir. Film aplikatörü ile cam yüzeye çekilen membran çözeltisinin içerisinde çekilme esnasında iki boyutlu taneciklerin, çözeltinin çekilme yönüne göre cam yüzeye paralel konumlandığı düşünülmektedir. Bu sayede, besleme akımına dik yönde konumlanarak, membranın reddetmesi beklenen moleküllerin alacağı yolu uzatarak onlara direnç uygulayacağı ön görülmüştür. Öte yandan Cichowska-Kopczynska vd. yıldız şeklinde bulunan ZIF-L taneciklerinin özellikle CO2 kapasitesinin yaprak şekilli kristallere göre daha yüksek olduğunu belirtmiştir [3]. Literatürde tek yaprak, yıldız ve çoklu yıldız şeklinde kristaller üretmek için farklı sentez yöntemleri geliştirildiğinden bahsedilmiştir [4, 5]. Bu çalışmada ise sentez kompozisyonu ya da kimyasallarında değişiklik yapılmadan sadece karıştırma rejimi ile kristal morfolojisinde değişiklik yapılması amaçlanmıştır.

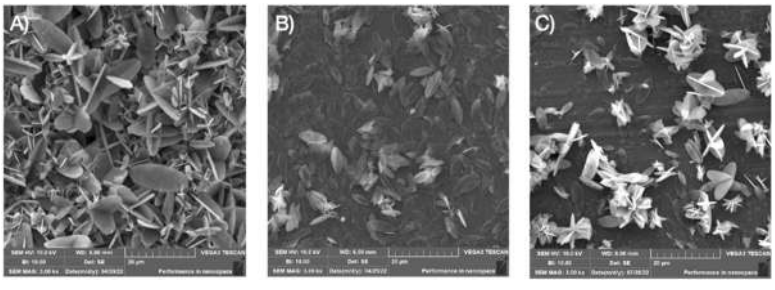
Yöntem

Bu çalışmada, yaprağımsı morfolojide, iki boyutlu ZIF-L kristalleri molce 1:8:2240 oranında sırası ile çinko nitrat hekzahidrat ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$), 2-metilimidazol (Hmim) ve saf su ile sentezlenmektedir [1]. Ayrı beherler içerisinde 50 g saf su içerisinde 0.737 g çinko nitrat hekzahidrat ve yine 50 g saf su içerisinde 1.628 g Hmim çözeltileri hazırlanmıştır. Sentez karışımı çinko nitrat hekzahidrat çözeltisinin Hmim çözeltisi üzerine eklenmesiyle elde edilmiştir. Sentez süreci 3 saat olarak belirlenmiş olup süre sonunda üretilen kristaller santrifüj ile çözeltiden ayrılmıştır. Elde edilen kristaller 2 kere su ve 2 kere metanol ile yıkandıktan sonra 60oC'de sırasıyla atmosferik basınçta ve vakumda birer gece kurutulmuştur.

Karıştırma koşullarının ZIF-L morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla kristal sentezinde farklı manyetik karıştırıcı boyutları, farklı reaktör çapı/çözelti yüksekliği oranları, farklı karıştırma hızları ve farklı reaktör şekilleri (boru şeklinde beher ve açılı-kavisli yapıda erlenmayer) denenmiştir. Ayrıca karıştırma koşullarının kristal morfolojisi üzerinde etkisinin incelenmesi için reaktör içine atılan bir parçanın aldığı yol ve vorteks derinlikleri de incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmada sentez süresi ve sentez karışımının başlangıç kompozisyonu sabit tutulmuştur. Elde edilen malzemelerin ZIF-L kristalleri olduğu XRD ile analiz edilerek görülmüştür. Kristal morfolojileri ise SEM ile belirlenmiştir. Şekil 1'de diğer değişkenler sabit tutularak yalnızca üç farklı karıştırma hızı ile sentezlenen ZIF-L kristallerinin morfolojisi incelenmiştir. Hiç karıştırma yapılmadığı statik sentez durumunda tekli kristalden daha çok yıldız şeklinde veya iç içe geçmiş yapıda kristaller oluştuğu ve boyut dağılımının homojen olmadığı gözlenmiştir. Karıştırma hızının 200 RPM'ye çıkarılması ile oluşan ZIF-L kristallerinin hemen hepsinin tekli kristal yapıda, yaprak şekilli ve tek düze boyut dağılımına sahip olduğu gözlenmiştir. Karıştırma hızının 600 RPM'ye çıkarılması ile oluşan taneciklerin homojen bir boyut dağılımına sahip olduğu, ancak daha fazla yıldız şekilli kristalin oluştuğu görülmüştür.



Şekil 1. Farklı karıştırma hızları ile sentezlenen ZIF-L kristallerinin SEM görüntüleri A) Statik (0 RPM) B) 200 RPM C) 600 RPM

Çalışmanın devamında farklı manyetik karıştırıcı (manyetik balık) boyutları, reaktör çapı / çözelti yüksekliği oranları, karıştırma hızları ve reaktör şekillerinin karıştırma rejimi ve kristal morfolojisi üzerinde etkileri incelenmiştir. Karıştırma hızı ve manyetik karıştırıcı boyutunun ZIF-L kristalleri

üzerindeki morfolojik etkisinin farklı çapta ve şekilde reaktörlerde tekrarlanabilir olmadığı görülmüştür. Bu nedenle morfolojiye etkilerinin reaktör boyutu ve şekli ile bu değişkenler arasındaki bağlantıdan geldiği düşünülmüştür. Bu teoriyi desteklemek için farklı reaktör çapı / çözelti yüksekliği oranları için seçilen manyetik karıştırıcı boyutları ve karıştırma hızları ile oluşan vorteks derinlikleri ve karıştırma rejimi izlenmiştir. Değişkenler ve karıştırma rejimi arasında bağlantı kurulmuştur.

Çalışmanın devam etmekte olan sürecinde, karıştırma rejimi ile sentezlenen ZIF-L morfolojileri arasında bağlantı kurulmaya çalışılacak olup farklı ortamlarda istenilen morfolojide tekrarlanabilir ZIF-L üretilmesi için bir formülasyon geliştirilecektir.

Anahtar Kelimeler: ZIF-L, Karıştırma Rejimi, Kristal Morfolojisi, Metal Organik Çerçeve Sentezi

Kaynakça

[1] F. Şahin, B. Topuz, ve H. Kalıpçılar, "Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L from recycled mother liquors", *Microporous and Mesoporous Materials*, c. 261, ss. 259-267, 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.11.020.

[2] F. Şahin, B. Topuz, ve H. Kalıpçılar, "ZIF filled PDMS mixed matrix membranes for separation of solvent vapors from nitrogen", *J Memb Sci*, c. 598, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117792.

[3] I. Cichowska-Kopczynska, J. Mioduska, ve J. Karczewski, "Double ZIF-L structures with exceptional CO2 capacity", *Chemical Engineering Research and Design*, Ara. 2022, doi: 10.1016/j.cherd.2022.11.004.

[4] H. N. Abdelhamid ve X. Zou, "Template-free and room temperature synthesis of hierarchical porous zeolitic imidazolate framework nanoparticles and their dye and CO2 sorption", *Green Chemistry*, c. 20, sy 5, ss. 1074-1084, Mar. 2018, doi: 10.1039/C7GC03805D.

[5] W. T. Koo *vd.*, "Hierarchical Metal-Organic Framework-Assembled Membrane Filter for Efficient Removal of Particulate Matter", *ACS Appl Mater Interfaces*, c. 10, sy 23, ss. 19957-19963, Haz. 2018, doi: 10.1021/ACSAMI.8B02986.

SEYRELTİK SERA GAZLARININ AYRIMI İÇİN MOF DOLGULU HİBRİD ADSORBANLARIN GELİŞTİRİLMESİDİR

Toprak Çağlar*, Levent Yılmaz & Halil Kalıpçılar

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
toprakc@metu.edu.tr

Özet

Atmosferde ısıyı hapseden, bu nedenle atmosferin giderek ısınmasına neden olan gazlara sera gazları denir. Karbon dioksit (CO_2), Metan (CH_4), Azot oksit (N_2O) ve Florlu gazlar başlıca sera gazlarıdır. Sera gazı etkisi çok yüksek olan CO_2 ve SF_6 gazlarının ayırma ve geri kazanma teknikleri günümüzde büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmanın amacı, düşük derişimde sera gazlarını içeren hava karışımlarının adsorpsiyon kolonları ile ayırımında kullanılabilecek özelliklere sahip makro boyutlarda polimer / MOF hibrid adsorbanların geliştirilmesidir. Adsorbanlarda PES bağlayıcı polimer faz, ZIF - 8 ise mikro gözenekli adsorban fazdır. Üretilen PES / ZIF - 8 hibrid adsorbanların mikro yapıları farklı analiz yöntemleriyle incelenmiş ve CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür. Adsorbanlarda ZIF - 8 oranı kütlece %70'e kadar çıkarılmış ve CO_2 adsorpsiyon kapasitelerinin nano boyutta saf ZIF - 8'in adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık %66'sı olduğu belirlenmiştir. Üretilen adsorbanların mekanik dayanımını ciddi oranda azaltmadan hibrid adsorbanların ZIF - 8 içeriklerini daha da artırmak şu an için çalışmanın bir sonraki aşamasıdır.

Problem Durumu

Sera gazları arasında insan faaliyetleri sonucu salınan sera gazlarının başında Karbondioksit (CO_2) gelmektedir. EPA verilerine göre, 2021'de CO_2, insan faaliyetlerinden kaynaklanan tüm ABD sera gazı emisyonlarının %79'unu oluşturmaktadır. GWP değeri 1 olan bu gazın atmosferik yaşam süresi ise 5-200 yıl arasında değişmektedir [1].

Diğer birçok sera gazının aksine, florlu gazların önemli bir doğal kaynağı yoktur ve neredeyse tamamen insan kaynaklı faaliyetlerden üretilmektedirler [2,3]. Diğer sera gazlarına kıyasla tüm ABD sera gazı emisyonlarının %3'ünü oluşturmalarına rağmen, birçok florlu gazın diğer sera gazlarına göre çok yüksek küresel ısınma potansiyelleri (GWP'leri) ve atmosferik ömürleri vardır. Bu gazlar arasından en yüksek GWP'ye (23500) sahip olan SF6'nın atmosferik yaşam süresi ise 3200 yıldır [1].

Çalışmanın amacı düşük derişimde sera gazlarını içeren hava karışımlarının adsorpsiyon kolonları ile ayırımında kullanılabilecek özelliklere sahip makroboyutlarda polimer/MOF hibrid adsorbanların geliştirilmesidir.

Adsorpsiyon için kullanılması hedeflenen saf MOF/ZIF kristallerinin ince toz olarak kullanıldığı durumlarda kaçınılmaz olarak dolgulu yataklardaki akış direnci artar ve bu artışa büyük bir yatak basıncı düşüşü eşlik eder. Bu nedenle saf ZIF/MOF kristalleri kullanımı yerine gaz ayrımının ZIF/MOF dolgulu

komposit mikrogözenekli adsorbanlarınkullanılarak yapılması hedeflenmiştir. Literatürde ZIF/MOF dolgulu komposit mikrogözenekli adsorbanlar genellikle sıvı ayırma alanlarında veya katalizör olarak kullanılmaktadır. Gaz ve uçucu organik bileşenlerin ayrımında kullanılmakta olan kısıtlı sayıdaki çalışmalarda ise adsorbanların maksimum ZIF/MOF oranının yaklaşık %50 olduğu görülmüştür. Bu çalışmada üretilen boncukların ZIF/MOF oranlarını olabildiğince artırmak, yaklaşık %80-%90 bandına çıkartmak ve kinetik dengeye ulaşım süresini kısaltmak adına parmak benzeri mikrogözenek gözenek yapısına sahip, olabildiğince gözenekli ve cilt katmanı mümkünse olmayan adsorbanların üretilmesi hedeflenmiştir.

Kinetik çapı en büyük olan gazlardan birisi olan SF6'nın adsorpsiyonu için uygun olan MOF'ların sentez verimlerinin düşük olması nedeniyle, SF6 adsorpsiyon kapasitesi düşük olmasına rağmen, sentez veriminin yüksekliği nedeniyle, adsorban üretim süreçlerinin optimizasyonu ZIF-8 ile yapılmıştır.

Yöntem

ZIF/MOF'lerin toz formunun, büyük ölçekli uygulamalarda ZIF/MOFları genellikle kullanışsız hale getirmesi nedeniyle ZIF/MOF dolgulu boncuk üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla solvotermal metodoloji kullanılarak model olarak kullanılacak ZIF-8 kristalleri üretilmiştir.

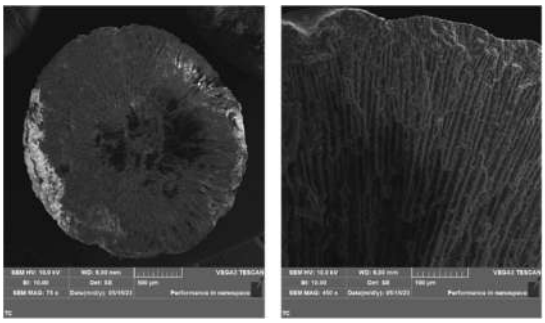
ZIF-8 üretimi, Ayas ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptığı çalışma baz alınarak yapılmış olup metal kaynağı olarak $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ organik bağlayıcı olarak $CH_3C_3H_2N_2H$ (2-Methylimidazole) ve çözücü olarak methanol kullanılmıştır. Sentez için hazırlanan solüsyon 35°C'de 1saat boyunca 300rpm de karıştırılmıştır. 1 saatin sonunda elde edilen solüsyon, sentrifüj yardımı ile çöktürülmüştür. Elde edilen tanecikler ise 2 kez saf metanol ile yıkanmıştır.

Hazırlanan ZIF-8 kristalleri %10PES içeren DMSO çözeltisine %30-%80 oranında ilave edilmiş ve çapı 2–3 mm olan ZIF-8 komposit adsorbanlar , basit bir tek adımlı faz ters çevirme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Karakterizasyon aşamasında hem üretilen ZIF/MOF kristallerinin hem de adsorbanların fizikokimyasal özellikleri ve mikrogözenekli yapıları farklı metodlar kullanılarak analiz edilmiştir. Üretilen adsorbanların gaz adsorpsiyon testleri ise, tasarım ve üretiminin laboratuvarımızda yapılan bir sistem kullanılarak yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan karakterizasyon testleri sonucunda üretilen ZIF-8 kristallerinin morfolojik yapılarının literatürle uyumlu olduğu, kristallerin başarıyla üretildiği gözlemlenmiştir.

Sentezlenen ZIF-8'ler kullanılarak %30-%80 ZIF-8 içeren hibrid adsorbanlar üretilmiştir. Üretilen adsorbanlarla yapılan incelemeler sonucunda üretilen adsorbanların mikro yapılarındaki kanallarının boncukların merkezine kadar uzandığı ve parmak mikro yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca ZIF-8 kristallerinin üretilen adsorban gözeneklerine ve yüzeylerine entegrasyonu SEM fotoğraflarında net bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 1).



Şekil 1. %40 ZIF-8 içeren PES boncuklarının iç yapısı

Her boncuk asimetrik bir kanal oluşumuna sahiptir. Oluşan kanallar yüzeye yakın yerlerde ince ve kısa iken iç kısımlara doğru geniş ve uzundur. Her bir adsorbanda nanometre ölçeğinde deri tabakası oluşumu olduğu görülmektedir. Oluşan deri tabakası çok incedir ve ayrıca adsorbanların yüzeyinde ZIF-8 kristallerinin birikmesi vardır. Bu nedenle oluşan deri tabakasının adsorbanların adsorpsiyon hızında bir soruna yol açmayacağı düşünülmektedir.

1 barda yaklaşık CO_2 adsorpsiyon değeri 0,8 ± 0,03 mmol/g olan ZIF-8 kristallerinin, CO_2 adsorpsiyon değeri literatürdeki farklı ZIF-8 çalışmaları ile uyumludur [5,6]. Üretilen saf PES adsorbanlarının CO_2 adsorpsiyon değerleri ise ZIF-8 kristallerinin yaklaşık üçte biri kadardır (Tablo 1). Saf PES adsorbanlarının ve ZIF-8 kristallerinin CO_2 adsorpsiyon değerleri kullanılarak, farklı oranlarda ZIF-8 içeren PES hibrid adsorbanların adsorbe etmesi gereken ortalama CO_2miktarı hesaplanmıştır. Ancak ZIF-8 içeren PES hibrid adsorbanlar ile yapılan deneyler sonucunda adsorbanların beklenenden daha az CO2 adsorbe ettiği görülmüştür (Tablo 1).

Tablo 1. Üretilen malzemelerin deneysel ve teorik olarak CO_2 adsorplama miktarları

Malzeme	**Adsorbe Edilen Miktar (cm^3/g STP)**	**Adsorbe Edilen Miktar (mmol/g)**	**Adsorplanması Beklenen Miktar (mmol/g)**	**Adsorplanması Beklenen Miktardaki Düşüş (mmol/g)**
ZIF-8 Kristali	16.738 ± 0.720	0.748 ± 0.032		
%10 Saf PES Adsorbanı	6.173	0.275		
%30 ZIF-8 içeren PES Adsorbanı	7.038	0.314	0.417	%24.7
%70 ZIF-8 içeren PES Adsorbanı	11.051	0.493	0.606	%18.6

Ağırlıkça %30 ZIF-8 içeren adsorbanlar için beklenen CO_2 adsorpsiyon oranı beklenenden yaklaşık %25 daha az olurken, adsorbanlarda bulunan ZIF-8 miktarı arttıkça beklenen adsorpsiyon değerindeki sapma azalmıştır. Ağırlıkça %70 ZIF-8 içeren adsorbanlarda, beklenen CO_2 adsorpsiyon oranındaki düşüş %18'e düşmüştür. Bu durumun ana sebebinin polimerin ZIF-8 kristallerini bloke etmesi olduğu

düşünülmektedir. ZIF-8 kristallerini bloke eden polimer nedeniyle bazı ZIF-8 kristallerinin CO_2 ile temas edememesi ve adsorbanların performanslarının beklenenden düşük olması mümkündür. Çözeltideki ZIF-8 kristalleri arttıkça kristallerin CO_2 ile teması kaçınılmaz olur ve adsorpsiyon oranındaki azalmanın düşmesi beklenmektedir. Bu nedenle şu an için amaç, üretilen adsorbanların mekanik dayanımını ciddi oranda azaltmadan ZIF-8 içeriklerini artırmaktır.

Teşekkür
Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 121M331 proje numarası ile desteklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: SF6; CO2; ZIF-8; Hibrid Adsorban; Tek Adımlı Faz Ters Çevirme

Kaynakça

[1] Overview of greenhouse gases. (2022, May 16). US EPA. https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#CO2-references

[2] Ko, G., Lee, J., & Seo, Y. (2021). Separation efficiency and equilibrium recovery ratio of SF6 in hydrate-based greenhouse gas separation. *Chemical Engineering Journal*, *405*, 126956. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126956

[3] Maiss, M., & Brenninkmeijer, C. A. (1998). Atmospheric SF6: trends, sources, and prospects. *Environmental Science & Technology*, *32*(20), 3077-3086. https://doi.org/10.1021/es9802807

[4] Ayas, İ., Yilmaz, L., & Kalipcilar, H. (2018). The gas permeation characteristics of ternary component mixed matrix membranes prepared using ZIF-8 with a large range of average particle size. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *57*(47), 16041-16050. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02440

[5] McEwen, J., Hayman, J., & Ozgur Yazaydin, A. (2013). A comparative study of CO2, CH4 and N2 adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon. *Chemical Physics*, *412*, 72-76. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.12.012

[6] Autié, G. C., De Oliveira, E. J., Reguera, E., Vilarrasa-García, E., Rodríguez-Castellón, E., & Cavalcante Jr, C. L. (2017). CH4 and CO2 Adsorption Study in ZIF-8 and Al-BDC MOFs. *Science Signpost Publishing*, 234-246. http://www.ss-pub.org/article/ch4-and-co2-adsorption-study-in-zif-8-and-al-bdc-mofs/

SULU ÇÖZELTİLERDEN FORMİK ASİTİN GERİ KAZANIMINDA 4-METİL-2-PENTANOL VE TRİDODESİLAMİN KULLANIMI: FARKLI EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Ayşe Zeynep Gürlevük [1], Sezin Bekri Dede [1] & Dilek Özmen [2,*]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Kimya Mühendisliği Yalova Üniversitesi
dilek.ozmen@yalova.edu.tr

Özet

Ayırma işlemleri arasında önemli bir yer tutan ekstraksiyon çok eski yıllardan beri uygulanan bir yöntemdir. Ekstraksiyon cihazlarının tasarımı için çalışılan sisteme ait sıvı-sıvı denge verilerinin bilinmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada ekstraksiyon işleminin tasarımı için önemli bir kaynak olan sıvı-sıvı dengesi verileri, formik asitin sulu ortamdan ekstraksiyon ile ayrılmasını tasarlamak için 4-metil-2-pentanol (MIBC) kullanarak elde edilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek için reaktif ekstraksiyon yöntemi tercih edilmiştir. Sıvı-sıvı dengesi verileri deneysel olarak 298.2 K ve 101.3 kPa olarak belirlenmiştir. Deneysel verilerin doğruluğu Othmer-Tobias ve Hand yöntemiyle kontrol edilmiştir. 4-metil-2-pentanol'un ayırma kabiliyetini değerlendirmek için dağılma katsayısı ve ayırma faktörleri hesaplanmıştır. Ayrıca, seçilen bu çözücünün (MIBC) reaktif ekstraksiyon etkisini araştırmak ve her iki yöntemi karşılaştırabilmek için tridodesilamin (TDA) ile reaktif ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Reaktif ekstraksiyona ait dağılım katsayısı (D), yükleme faktörü (Z), ekstraksiyon verimi (%E) değerleri deneysel veriler kullanılarak hesaplanmıştır. Her iki ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Tridodesilamin (TDA) ilavesi ekstraksiyonua olumlu katkı sağlamıştır.

Problem Durumu

Farmasötik, polimer ve solvent üretimi dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde çok önemli olan karboksilik asitler ve ilgili maddelerinin ekonomik değerinin 2023 yılında küresel pazarda yaklaşık 20 milyar dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir [1].

Düz zincirli, doymuş karboksilik asitlerin ilk üyesi formik asittir. Formik asit ağırlıklı olarak gıda muhafazasında, tekstil ve deri sanayiinde kullanılır [1-5]. Karboksilik asitler ayrıca gıda ve yem tat ve aromasını iyileştirmek için kullanılır. En önemli kullanımları polimer endüstrisindedir [1].

Formik asitin artan tüketimi, hem sulu üretim ortamından hem de endüstriyel atıksulardan geri kazanımı önemli hale getirmektedir. Ayırma işleminin tasarımı ve termodinamik modellerin geliştirilmesi açısından ayrıştırılacak karışımların denge verilerinin bilinmesi önemlidir. Bu nedenle, su + formik asit karışımının çeşitli çözücülerle sıvı denge verileri büyük ilgi görmüş ve literatürde yer almıştır [5-7]. Benzer şekilde reaktif ekstraksiyonu da araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir [8-13].

Değerli kimyasalları sıvı karışımlardan uygun çözücüler kullanarak konsantre etme ve ayırma yöntemlerinden biri de sıvı-sıvı ekstraksiyonudur. Genellikle, bu işlemin etkinliğini artırmak için reaktif ekstraksiyon kullanılır. Reaktif ekstraksiyon, çevre alanından madencilik endüstrisine kadar birçok alanda uygulanabilen bir yöntemdir. Reaktif ekstraksiyon, etkili ayırma, solvent rejenerasyonu, pH kontrolü, yüksek ürün saflığı ve geri kazanım sürecinde maliyet düşürme dahil olmak üzere çeşitli avantajlar sunar [14].

Bir ekstraksiyon prosesinin oluşturulması ve ekstraksiyon ekipmanının düzenlenmesi termodinamik, hidrodinamik ve kütle transferi ilkelerine dayanır. Bunlar arasında en önemli konu, çözünenin iki faz arasındaki dağılımına ilişkin termodinamik verilerdir [15].

Bu çalışmada formik asit için MIBC'nin çözücü yeteneği, deneysel LLE verilerinden değerlendirilmiştir. MIBC içinde çözülmüş tridodesilamin (TDA) ile sulu çözeltilerden reaktif ekstraksiyonu da incelenerek, her iki ekstraksiyon karşılaştırılmıştır.

Yöntem

1. Kimyasallar

4-metil-2-pentanol (Metil İzobütil Karbinol-MIBC), tridodesilamin, formik asit Merck'ten temin edilmiştir. Bu organik bileşiklerin saflıkları, HP 6890 gaz kromatografisi kullanılarak test edildi. Tüm kimyasal bileşikler oda koşullarında saklandı ve herhangi bir ilave saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

2. Yöntem

2.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

İncelenen sistemler için çözünürlük eğrileri bulanma noktası yöntemi kullanılarak oluşturuldu [16]. Deneyler 298.2 K sıcaklıkta ve 101.3 kPa basınçta gerçekleştirilmiştir. Atmosfer basıncı, ±0.5 kPa'lık bir hata payı olan bir Fortin cıva barometresi kullanılarak belirlendi. Sıvı numuneler, 0.1 N NaOH (Titrosol A, Merck) ve fenolftalein indikatörlüğünde titrasyon yoluyla analiz edildi.

LLE verilerinin güvenilirliği Othmer-Tobias[17] ve Hand[18] ile test edilmiştir.

2.2. Reaktif Ekstraksiyon

Formik asit, %10'luk bir asit çözeltisi oluşturmak üzere destile su ile karıştırılır. MIBC ve amin karışımından oluşan organik faz ve sulu faz, erlenlerde birleştirilip, 25°C'de 50 dakika, çalkalayıcılı su banyosunda (NUVE ST402)karıştırılmıştır. Bu süre ön denemelerle bulunmuştur. Toplam 10 ml hacimde farklı bileşimde altı karışım hazırlandı. Asit miktarı sabit (5 ml) alınmıştır. erlenlerdeki karışımlar santrifüj tüplerine alındı ve 3500 devirde 10 dakika santrifüjlendi. Organik ve sulu fazların ayrılmasından sonra, sulu çözeltideki asit miktarı, 0.1 N NaOH çözeltisi ve fenolftalein

indikatörlüğünde titrasyonla belirlenir. Organik fazdaki asitlerin konsantrasyonu, basit kütle dengesi ile hesaplanır. Analizler 3 tekrarlı yapılmıştır. Ortalama değer kullanılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Formik asit, CO_2 ve H_2 veya CO ve H_2O'ya ayrışabilme özelliği nedeniyle hidrojen (H_2) ve karbon monoksit (CO) için bir depolama ortamı olarak dikkat çekmektedir [1-5].

Reaktif ekstraksiyon, etkili ayırma, solvent rejenerasyonu, pH kontrolü, yüksek ürün saflığı ve geri kazanım sürecinde maliyet düşürme dahil olmak üzere çeşitli avantajlar sunar [14].

Bir ekstraksiyon prosesinin oluşturulması ve ekstraksiyon ekipmanının düzenlenmesi termodinamik, hidrodinamik ve kütle transferi ilkelerine dayanır. Bunlar arasında en önemli konu, çözünenin iki faz arasındaki dağılımına ilişkin termodinamik verilerdir [15]. Bu çalışmada üçlü su, formik asit 4-metil-2-pentanol (MIBC) karışımına ilişkin veriler, 298.2 K sıcaklıkta ve 101.3 kPa basınçta incelenmiştir. Karışım, kısmen karışabilen yalnızca bir çiftin varlığından dolayı Treybal Tip I olarak sınıflandırıldı. Ayırma faktörleri (*S*) ve dağılım katsayıları (*D*) hesaplandı ve sonuçlar MIBC'nin seyreltik su çözeltilerinden asitleri etkili bir şekilde ekstrakte edebileceğini gösterdi (*D*=2.94 ve *S*=23). Ayrıca çözücünün (MIBC) reaktif ekstraksiyon etkisini araştırmak için tridodesil amin ile reaktif ekstraksiyon deneyleri de yapılmıştır. Literatürde farklı sistemler için hesaplanan *D* ve *S* değerleri, bu çalışmada MIBC ile elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında ortalama bir solvent etkinliği ile karşılaşılmıştır. N,N-Dimetilasetamid ekstraksiyonunda 298 K'de elde edilen *D* ve *S* değerleri formik asit için elde edilenlerden çok daha küçükken (D=0.38 ve S=4.89) [19], siklohekzanol için 303 K'de, formik asit için elde edilenden daha yüksek dağılma katsayısı ve ayırma faktörü değerleri (D=88.57 ve S=294) hesaplanmıştır [20]. Othmer-Tobias[17] ve Hand[18] korelasyonları da sonuçların güvenirliğini teyit etmektedir.

Amin ile gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon deneyleri incelendiğinde, amin ilavesi ile ekstraksiyon verimliliğinin arttığı gözlenmiştir. Kullanılan aminin bir dereceye kadar olumlu etkisi olmakla birlikte, amin bileşikleri ile reaktif ekstraksiyon kullanıp kullanmama kararı verilirken, aminlerin insan ve çevre sağlığı üzerindeki etkileri de göz önüne alınmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, reaktif ekstraksiyon, tridodesilamin, MIBC

Kaynakça

[1] Solmi, M. V.; Schmitz, M.; Leitner, W. CO2 as a Building Block for the Catalytic Synthesis of Carboxylic Acids. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Albonetti, S., Perathoner, S., Quadrelli, E. A., Ed(s).; Elsevier, 2019; Vol. 178, pp 105-124.

[2] *Ann. Zootech*. **1995**, *44*, Suppl. 95.

[3] *Angew. Chem*. **2013**, *125* (16), 4502–4505. DOI: 10.1002/ange.201301009.

[4] *Fuel Process. Technol*. **2018**, *171*, 133–139. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.11.010.

[5] *Phys. Chem. Res*. **2019**, *7* (1), 201–215. DOI: 10.22036/pcr.2019.154646.1557.

[6] *J. Chem. Eng. Data*. **2016**, *61* (10), 3391–3397. DOI: 10.1021/acs.jced.6b00112.

[7] *J. Chem. Eng. Data*. **2014**, *59* (9), 2781–2787. DOI: 10.1021/je500422t.

[8] *Asia-Pac. J. Chem. Eng*. **2017**, *12* (6), 919–937. DOI: 10.1002/apj.2129.

[9] *Biotechnol. Adv*. **2014**, *32* (5), 873–904. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2014.04.002.

[10] *Chem. Eng. Commun*. **2013**, *200* (5), 678–700. DOI: 10.1080/00986445.2012.717318.

[11] *J. Chem. Eng. Data*. **2010**, *55* (4), 1519–1522. DOI: 10.1021/je9006635.

[12] *Sep. Purif. Technol*. **2017**, *185*, 186–195. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.05.036.

[13] *J. Chem*. **2015**, *2015*, 16 pages. DOI: 10.1155/2015/853789.

[14] *Ind. Eng. Chem. Res*. **2018**, *57* (8), 2976–2987. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b05110.

[15] Bart, H. J. Reactive Extraction. In: *Heat and Mass Transfer*; Mewes, D., Mayinger, F. Ed(s).; Springer, 2001; pp 1–16. DOI: 10.1007/978-3-662-04403-2_1.

[16] Alders, L. *Liquid-Liquid Extraction Theory and Laboratory Practice*, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 1959.

[17] *Ind. Eng. Chem*. **1942**, *34* (6), 693–696. DOI: 10.1021/ie50390a600.

[18] *J. Phys. Chem.* **1930**, *34* (9), 1961–2000. DOI: 10.1021/j150315a009.

[19] *J. Chem. Eng. Data*. **2017**, *62* (6), 1859–1864. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00194.

[20] *J. Chem. Eng. Data*. **2018**, *63* (8), 3074–3082. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00323.

İKİNCİL PATLAYICILARDA PATLAMA ESNASINDA ULAŞILABİLECEK MAKSİMUM SICAKLIĞIN TESPİTİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Kübra Köşe Kaya* & Salih Özbay

Kimya Mühendisliği Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
kubra.kaya@sivas.edu.tr

Özet

İkincil patlayıcılar enerjik malzemeler sınıfının önemli bir üyesidir ve bu patlayıcıların performansını değerlendirmek önem arz etmektedir. Patlama reaksiyonunun ulaşabileceği maksimum sıcaklık bir patlayıcının performansını değerlendirmek için tespit edilmesi gereken parametrelerden biridir. Bu çalışmada, yüksek enerjili patlayıcılardan HMX, PETN, RDX, TETRİL ve TNT'nin patlaması esnasında ulaşabileceği maksimum sıcaklıklar tahmin edilmiştir. Bu amaç için Kistiakowsky-Wilson (KW), Springall Roberts (SR) ve Kamlet-Jacobs (KJ) yaklaşımlarıyla patlama ürünleri tahmin edilen patlayıcıların patlama ısısı değerleri reaksiyonu oluşturan bileşenlerin standart oluşum entalpileri kullanılarak hesaplanmıştır. Daha sonra, patlama esnasında ulaşılabilecek maksimum sıcaklık değerlerine farklı sıcaklıklar için tespit edilmiş reaksiyon ısıları ve sabit hacimde molar ısı kapasitesi değerleri kullanılarak ulaşılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda aynı patlayıcı için KW, SR ve KJ metotlarına göre belirlenmiş reaksiyon ürünlerinden yola çıkarak hesaplanan ulaşılabilecek maksimum sıcaklık değerleri birbirlerine yakın çıkmıştır. Patlayıcıların gücü ve reaksiyonun ulaşabileceği maksimum sıcaklık arasındaki ilişkinin de incelendiği bu çalışmada KW metoduyla elde edilen verilere göre patlayıcıların patlaması esnasında ulaşabileceği maksimum sıcaklık değerlerinin 3315 K'den 4631 K'e yükselmesiyle patlayıcıların güç değerleri 3030000 kJ.L/kg2'den 4610000 kJ.L/kg2 değerine doğru kademeli olarak yükselmiştir. Benzer ilişki SR ve KJ metotları için de geçerli olmakla birlikte en yüksek lineer regresyon katsayısı değeri KW metodunda gözlenmiştir.

Problem Durumu

Son yıllarda patlayıcıların performansını geliştirmek için araştırmacılar tarafından yoğun çabalar sarf edilmektedir. Patlayıcıların patlaması esnasında gerçekleşen reaksiyonların termodinamik davranışları ve patlama sonrası oluşan ürünler hakkında bilgi edinmek bu patlayıcıları tasarlamak için gereklidir [1]. Yüksek enerjili patlayıcıların patlama performansının belirlenmesi ve bu kapsamda güç değerlerinin ve reaksiyonun ulaşabileceği maksimum sıcaklığın deneysel olarak belirlenmesi karmaşık ve tehlikeli bir süreç içerir. Aynı zamanda bazı deneyler pahalı ve zaman alıcıdır. Sayılan bu olumsuzlukları gidermek üzere deneysel verilere oldukça yakın değerler veren teorik hesaplamaları kullanmak sıklıkla başvurulan bir yöntemdir. Patlama performansını belirlemenin önemli adımlarından ilki olası patlama reaksiyonlarını yazabilmektir. C, H, O ve N atomlarından oluşan ikincil patlayıcıların çoğu ekzotermik kimyasal reaksiyonlar sonucunda yüksek oranda CO(g), CO_2(g), H_2O(g), H_2(g) ve C(k) gibi ürünler oluşturur [2,3]. Patlama reaksiyonları sonucu oluşan bu ürünlerin miktarları, patlama performansını

belirleyen parametreleri elde etmede kullanılan patlama ısısını doğrudan etkilemektedir. Kamlet Jacobs patlama ısısını maksimum hesaplamak üzere ürün oluşumunda H_2O-CO_2 sıralamasını takip ederken, Kistiakowsky-Wilson ise patlayıcının sahip olduğu oksijenin miktarına göre patlama reaksiyonlarını belirlemiştir. Patlama ürünleri oluşumunda farklı adımları uygulayan bu yöntemler kullanılarak önerilen reaksiyonlar sonucunda patlama performansını belirleyen parametrelerin değerlerinde farklılıklar oluşabilmektedir [4]. Patlama ısısının belirleyiciliğinin en bariz örneğinden biri patlayıcıların ulaşabileceği maksimum sıcaklık değeri olduğu için çalışmamızda farklı özelliklere sahip patlayıcılar seçilerek patlama sıcaklıkları bahsedilen yöntemler kullanılarak hesaplanmış ve raporlanmış deneysel verilere [5,6] olan uygunlukları kıyaslanmıştır.

Yöntem

KW, SR ve KJ yöntemlerinin kullanıldığı bu çalışmada patlayıcıların yapısında bulunan azot atomları azot gazına (N_2) dönüşür. Geleneksel KW metoduna göre oksijen dengesi değeri %-40'dan büyük olan patlayıcılarda, karbon atomları karbonmonoksite dönüştürülür ve ardından hidrojen suya dönüşür. Eğer halen oksijen kaldıysa, karbonmonoksit karbondioksite yükseltgenir. Oksijen dengesi %-40'tan düşük olan patlayıcılar için modifiye edilmiş KW kuralları kullanılır ve öncelikle hidrojen atomları suya dönüşürken, kalan oksijen karbonu oksitleyerek karbonmonoksite dönüştürür. Halen oksijen kaldıysa kabonmonoksit, karbondioksite yükseltgenir [3]. KJ metoduna göre, öncelikle hidrojen H_2O(g)'ya dönüşür ve ardından CO_2(g) oluşur, CO(g) ise oluşmaz [4]. SR kurallarının geleneksel KW metoduna göre ilave koşulları ise oluşan karbonmonoksitin üçte birinin karbon ve karbondioksite dönüşmesi ve baştaki karbonmonoksit miktarının altıda birinin karbon ve suya dönüşümüdür [3]. Bu prensipler doğrultusunda önerilen reaksiyonların patlama entalpisi (ΔHreak) reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin standart oluşum entalpileri ve patlayıcıların standart oluşum entalpileri arasındaki farktan hesaplanmıştır. Patlama ısısı (Q) ise patlama entalpisinin patlayıcının molekül ağırlığına bölünmesiyle belirlenmiştir. Sabit hacimde molar ısı kapasitesi değerleri [7] kullanılarak reaksiyonların ilk sıcaklıktan (Ti) ulaşılabilecek maksimum sıcaklığa ($Tmax$) olan geçişi $Q = \Sigma \int_{T_i}^{T_{max}} C_v \, dT$ eşitliği ile hesaplanmıştır [3,8]. Patlayıcıların gücü ise patlama ısıları ve reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin gaz hacimlerinin çarpımıyla hesaplanmıştır [3].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Patlayıcıların KW, SR ve KJ metotlarına göre oluşabilecek reaksiyon ürünleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. KW, SR ve KJ metotlarına göre patlama ürünleri ve mol sayıları.

Metot	Patlayıcı	C(k)	CO(g)	CO2(g)	H2O(g)	H2(g)	N2(g)
KW	HMX	0	4,00	0	4,00	0	4,00
	PETN	0	2,00	3,00	4,00	0	2,00
	RDX	0	3,00	0	3,00	0	3,00
	TETRİL	1,50	5,50	0	2,50	0	2,50

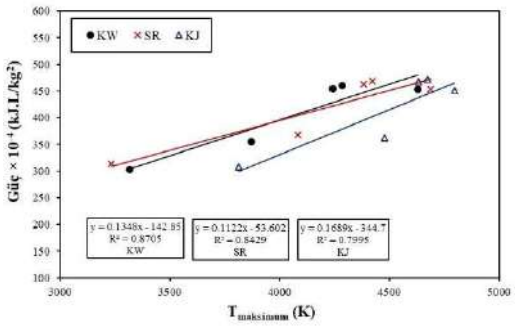
	TNT	3,50	3,50	0	2,50	0	1,50
SR	HMX	0,67	2,67	0,67	4,00	0	4,00
	PETN	0,33	1,33	3,33	4,00	0	2,00
	RDX	0,50	2,00	0,50	3,00	0	3,00
	TETRİL	2,33	3,50	1,17	2,17	0,33	2,50
	TNT	3,00	3,00	1,00	1,00	1,50	1,50
KJ	HMX	2,00	0	2,00	4,00	0	4,00
	PETN	1,00	0	4,00	4,00	0	2,00
	RDX	1,50	0	1,50	3,00	0	3,00
	TETRİL	4,25	0	2,75	2,50	0	2,50
	TNT	5,25	0	1,75	2,50	0	1,50

Görüldüğü gibi yöntem türü değiştikçe patlama sonrası oluşan ürünlerin türü ve mol sayıları miktarları da değişmiştir (Tablo 1). Patlama ısıları ve reaksiyon sonunda oluşan gaz hacimleri ise Tablo 2'de verilmiştir ve bu veriler vasıtasıyla patlayıcıların güçleri hakkında yorum yapılabilmiştir.

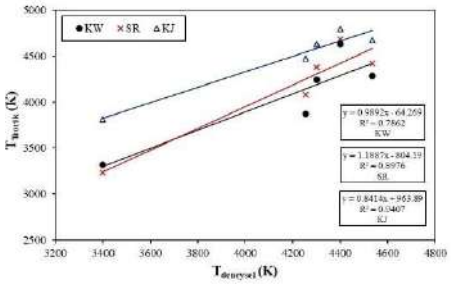
Tablo 2. KW, SR ve KJ metotlarına göre patlama ısıları (Q, kJ/kg) ve reaksiyon sonrası oluşan gaz hacmi (V, L/kg) değerleri.

Metot	Patlayıcı	Q	V
KW	HMX	5012,18	907,59
	PETN	5814,90	779,38
	RDX	5075,32	907,59
	TETRİL	4340,34	819,07
	TNT	4091,47	739,63
SR	HMX	5400,39	857,18
	PETN	5996,73	755,76
	RDX	5463,53	857,18
	TETRİL	4888,59	754,06
	TNT	3983,62	788,94
KJ	HMX	6176,79	756,33
	PETN	6360,40	708,53
	RDX	6239,93	756,33
	TETRİL	5991,93	604,55
	TNT	5420,17	567,05

Şekil 1'de gösterildiği gibi KW metoduna göre patlayıcıların ulaşabileceği maksimum sıcaklığın 3315 K'den 4631 K'e yükselmesiyle patlayıcıların gücü 3030000 kJ.L/kg2'den 4610000 kJ.L/kg2'a kadar kademeli olarak yükselmiştir (R2=0,87). Benzer eğilimler SR (R2=0,84) ve KJ (R2=0,80) metotları için de gözlenmiştir. Bu sonuçlar KW metodunun ulaşabilecek maksimum sıcaklık ile güç arasındaki ilişkiyi en kuvvetli şekilde ifade edebileceğine işarettir. Teorik hesaplamaların laboratuvar koşullarında elde edilen değerlerle uyumunu belirlemek amacıyla literatürde mevcut olan deneysel sıcaklık verileri [5,6] ile hesapladığımız patlama esnasında ulaşılabilecek maksimum sıcaklık verileri karşılaştırılmıştır. Şekil 2'de gösterildiği gibi deneysel verilerle teorik olarak hesaplanan maksimum sıcaklıklar arasında en kuvvetli ilişki 0,94'lük lineer regresyon katsayısı ile KJ metodunda gözlenmiştir. Çalışmalarımız daha fazla sayıda ikincil patlayıcıları veri setimize dahil edecek şekilde devam etmektedir.



Şekil 1. Reaksiyon esnasında ulaşılabilecek maksimum sıcaklık ile güç arasındaki ilişki.



Şekil 2. Reaksiyonlarının teorik olarak hesaplanan sıcaklıklarıyla deneysel sıcaklık verileri arasındaki ilişki.

Anahtar Kelimeler: İkincil patlayıcılar, reaksiyon sıcaklığı, patlama reaksiyonları, patlayıcı gücü

Kaynakça

[1] Huo, X., Zhang, L., & Yang, M. (2021). Equation of state for the detonation products of energetic materials. Materials Express, 11, 1269-1287.

[2] Bourasseau, E., Maillet, J. B., Desbiens, N., & Stoltz, G. (2011). Microscopic calculations of Hugoniot curves of neat triaminotrinitrobenzene (TATB) and of its detonation products. The Journal of Physical Chemistry A, 115, 10729-10737.

[3] Akhavan, J. (2011). The Chemistry of Explosives, 3rd Edition. Royal Society of Chemistry.

[4] Politzer, P., & Murray, J. S. (2014). The role of product composition in determining detonation velocity and detonation pressure. Central European Journal of Energetic Materials, 11, 459-474

[5] Keshavarz, M. H., Jafari, M., & Ebadpour, R. (2020). Simple method to calculate explosion temperature of ideal and non-ideal energetic compounds. Journal of Energetic Materials, 38, 206-213.

[6] Hobbs, M. L., & Baer, M. R. (1993). Calibrating the BKW-EOS with a large product species data base and measured CJ properties. In Proceedings of the 10th Symposium (International) on Detonation, 409-418.

[7] Meyer, R., Köhler, J., & Homburg, A. (2015). Explosives. John Wiley & Sons.

[8] Keshavarz, M. H., & Klapötke, T. M. (2020). Energetic Compounds. In Energetic Compounds. de Gruyter.

ÖN SOĞUTMA İŞLEMİ YAPILAN BİR SOĞUK DEPOLAMA SİSTEMİNDE ENERJİ TÜKETİMİNİN FAZ DEĞİŞİM MALZEMESİ KULLANILARAK İNCELENMESİ

Berçem Kıran Yıldırım*, Ezgi Düzgün, Begüm Kül, Sena Gök,

Ebru Mançuhan, Sibel Sargut & Azra Ersoy

Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
bercem.kiran@marmara.edu.tr

Özet

Gıda ürünleri üretimlerinden son tüketiciye ulaşana kadar ki süreçlerde bozunmadan muhafaza edilmeleri çok önemlidir. Ürünlerin kalitesinin korunması hasat süreci sonrası, hasat koşullarına bağlı olarak barındırdıkları (tarla ısısı olarak da bilinen) ısının depolanma öncesinde hızlı bir şekilde alınmasına oldukça bağlıdır. Bu süreç ön soğutma işlemi olarak adlandırılmakta ve 0-10 °C sıcaklık aralığında uygulanmaktadır [1]. Soğuk depolamanın önemli aşamalarından biri olan ön soğutma işleminde önemli miktarda enerji tüketimi olacağı bilinmektedir. Bu tüketimi azaltmanın alternatif yollarından biri bu işlemin yürütülmesinde kullanılan soğutma sistemlerinin termal enerji depolamasının en önemli örneklerinden biri olan faz değiştiren malzemeler (FDM'ler) ile çalıştırılmalarıdır. Tüm termofiziksel özelliklerinin bilinmesi, yüksek gizli ısısı ve kararlığı sebebiyle su FDM olarak tercih edilirken [2,3], farklı tuz-su çözeltileri de literatürde önerilmektedir [4].

Bu çalışmada, ön soğutma işlemi koşulları için laboratuvar ölçekli bir soğutma sisteminde, Ülkemizde en yaygın bulunan bor minerallerinden biri olan kolemanit mineralinden sülfürik asit reaksiyonu sonucu üretilen borik asitin farklı konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltiler FDM olarak test edilmiştir.

Borik asit, kolay ulaşılabilir olması yanı sıra hazırlanan çözeltilerinin uygun faz değişim sıcaklığı da göz önüne alınarak seçilmiştir. Sistemin enerji tüketimini minimize eden en uygun borik asit çözeltisi konsantrasyonu ön soğutma işlemi koşullarında kullanılmak üzere alternatif FDM olarak belirlenmiştir.

Problem Durumu

Tedarik zincir yönetiminin türlerinden biri de soğuk zincir yönetimidir. Soğuk zincir yönetiminin temel amacı bozulabilir ürünlerin (süt, et, gıda, sebze, mantar, meyve, çiçek vb. gibi) belirli bir süre içinde dağıtılmasını ve uygun koşullar altında saklanmasını sağlamaktır [5]. Dolayısıyla soğuk depolama bu tedarik zincirinin önemli bir basamağıdır. Özellikle kolay bozunabilir ürünlerin uzun süreli depolamalarında, arzu edilen depolama süresinin ürüne özgü uygun depolama koşullarının sağlanmasına oldukça bağlı olduğu bilinmektedir. Kolay bozulabilir ürünlerden taze sebze ve meyvelerin hasat işlemi sonrasında depolanma öncesi, bozunmadan uzun süre saklanmaları için, kısa süre içerisinde soğutma işlemine tabii tutulmaları önemlidir. Bu işlem ön soğutma işlemi olarak

tanımlanmaktadır [1]. Literatürde altı farklı ön soğutma uygulamasından bahsedilmiştir. Bu yöntemlerden en bilinen ve yaygın olarak kullanılan uygulamalardan biri soğuk hava deposunda veya ön soğutma odasında ürünlerin soğutulmasıdır [6]. Ön soğutmanın ürün kalitesinin uzun süre korunması açısından avantaj sağladığı açıktır ancak bu amaçla kullanılan sistemlerin tükettikleri enerjinin azaltılmasının da önemli olduğu bilinmektedir. Bu amaçla bu çalışmada ön soğutma işlemi koşullarında çalıştırılan bir soğutma sistemi FDM'siz ve FDM'li durumlarda test edilmiştir. Enerji tasarrufunun sağlanmasına olanak tanıyan en uygun FDM bu sistemlerde kullanmak üzere önerilmiştir. Ayrıca FDM entegrasyonun elektrik kesintisi esnasında da sağladığı avantajlar bilinmektedir. Elektrik kesintisi durumu simüle edilerek kabin iç hava sıcaklığının ortam sıcaklığına ulaşma süreleri de ölçülmüştür. Bu sürenin en uygun FDM ile maksimize edildiği tespit edilmiştir. Bu da gıda ürünlerinin elektrik kesintisi esnasında bozunmadan uzun süre muhafaza edilmelerine olanak sağlamaktadır.

Yöntem

Ön soğutma işleminin simüle edildiği laboratuvar ölçekli bir soğutma sistemi 0-10 ℃ sıcaklık aralığında FDM'siz ve FDM'li olarak test edilmiştir. Soğutma sistemine FDM olarak uygun faz değişim sıcaklığı sebebi ile borik asitin farklı konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltiler entegre edilmiş ve en iyi sonucu veren FDM'nin tespit edilmesi hedeflenmiştir.

Sistem FDM'siz ve FDM olarak su ve ağ. % 0-4 konsantrasyonlarında hazırlanmış borik asit çözeltilerinin kullanıldığı durumlarda test edilmiştir. Hazırlanan FDM'ler aluminyum kaplara yerleştirilmiş ve şarj etmek üzere dondurucuda (-18 ℃) yatay olarak dondurulmuştur.

Soğutma sistem komponentleri kabin içine yerleştirilmiş bir evaporatör, bir kompresör, bir kondenser, bir genleşme valfinden oluşmaktadır. Şarj edilen FDM paketleri evaporatör yüzeyine entegre edilmiştir. Soğutucu akışkan olarak R404A sistemde sirküle edilmiştir. Sistemin bulunduğu ortam klimatize edilerek 20 ℃'de kararlı reji şartları sağlanmıştır. Soğutucu akışkanın sistem komponentlerine giriş-çıkış sıcaklıkları ile sistem kompresör giriş ve evaparatör çıkış basınçları ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Ayrıca sistemin güç tüketimi de anlık olarak ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Deneysel çalışma sonunda elde edilen verilerden kompresör çalışma süresi (%) ve enerji tasarrufu (%) değerleri hesaplanmış ve kıyaslamalı olarak sunulmuştur.

Sistem ayrıca elektrik kesintisi durumu için FDM'siz ve FDM'li olarak test edilmiştir. Her iki durumda da elektrik kesintisi esnasında kabin iç sıcaklığının, ortam sıcaklığına ulaşma süreleri tespit edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Laboratuvar ölçekli bir soğutma sistemi, ön soğutma amaçlı kullanılan bir soğutma sistemini simüle etmek üzere 0-10 ℃ sıcaklık aralığında FDM'siz ve farklı FDM'ler varlığında test edilmiştir. Sisteme FDM olarak su ve ağ. % 0-4 konsantrasyonlarında hazırlanmış borik asit çözeltileri entegre edilmiştir. FDM'siz ve FDM'li durumlarda sistem çalışırken kompresörün açık ve kapalı kalma süreleri tespit edilmiştir. Bu veriler kullanılarak tüm deneysel çalışmalar için kompresörün çalışma süresi yüzde değerleri hesaplanmıştır. FDM'siz durumda sistemin çalışma süresi yüzdesinin FDM olarak su ve borik

asitin uygun konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltileri kullanıldığında önemli oranda azaldığı tespit edilmiştir. Kompresörün açma-kapama sıklığındaki bu azalmanın kompresör ömrünün uzamasını sağlayacağı bilinmektedir. Çalışma süresi yüzdesi azalırken, sistemin toplam enerji tüketimi de azalmaktadır. Toplam güç tüketim verileri FDM'siz ve FDM'li durumda yürütülen tüm deneysel çalışmaların sonunda belirlenmiştir. FDM'siz durumda tespit edilen toplam güç tüketim verileri dikkate alınarak FDM'ler varlığında sağlanan enerji tasarrufu (%) değerleri hesaplanmıştır. Toplam güç tüketim verileri değerlendirilmesi sonucunda söz konusu çalışma koşullarında uygun FDM'nin kullanılmasıyla enerji tasarrufunun sağlanabileceği görülmüştür. Buna ek olarak, sistemde elektrik kesintisi durumu da FDM'siz olarak ve FDM'ler varlığında simüle edilmiştir. Elektirik kesintisi esnasında FDM'siz ve FDM'li durumlarda kabin iç hava sıcaklığının ortam sıcaklığına (20 °C) ulaşma süreleri belirlenmiştir. Bu sürenin FDM'li durumda FDM'siz duruma göre çok daha uzun olduğu tespit edilmiştir. Bu da kabin içindeki ürünlerin elektrik kesintisi esnasında FDM kullanımıyla bozunmadan uzun süre muhafaza edilebileceğinin göstergesidir.

Elde edilen tüm deneysel sonuçlar incelendiğinde, ön soğutma prosesinde sisteme uygun FDM entegrasyonunun enerji tüketiminde tasarruf sağladığı görülürken, elektrik kesintisi esnasında ürünlerin kalitesinin daha uzun süreli korumasını da sağlayabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Soğuk Depolama, Soğutma Sistemleri, Bor Mineralleri, Faz Değişim Malzemeleri

Teşekkür

Bu çalışma Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2022-10397 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynakça

[1] Altun, Özge; Aslantaş, Kıvanç; Sökmen, Engin. Eskişehir İlinde R744 Soğutucu Akışkanlı İki Buharlaştırıcılı Bir Soğuk Hava Deposu Tasarımı, 14. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 476-486, 17-20 Nisan 2019, İzmir/Türkiye.

[2] Azzouz K., Leducq D., Gobin D., 2009. Enhancing the performance of household refrigerators with latent heat storage: an experimental investigation, International Journal of Refrigeration, 32, 1634-1644.

[3] Yusufoglu, Y., Apaydin, T., Yilmaz, S., Paksoy, H., O., 2015. Improving performance of household refrigerators by incorporating phase change materials, International Journal of Refrigeration, 57, 173-185.

[4] Kiran-Yildirim, B., 2022. Performance evaluation of a laboratory-scale cooling system as a household refrigerator with phase change materials. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 44, 5852-5867.

[5] Shabani, A., Saen, R.F. & Torabipour, S.M.R., 2012. A new benchmarking approach in Cold Chain. Applied Mathematical Modelling, 36, 212–224.

[6] Brosnan, T., & Sun, D. W., 2001. Precooling techniques and applications for horticultural products—a review. International Journal of Refrigeration, 24, 154-170.

DONDURUCU ŞARTLARINDA FAZ DEĞİŞİM MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN AMONYUM KLORÜR-SU İKİLİ SİSTEMİNİN YÜZEY YANIT METODU İLE OPTİMİZASYONU

Berçem Kıran Yıldırım*, Dilara Alaybeyi, Hatice Yaren Doğan,

Ebru Mançuhan & Sibel Sargut

Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
bercem.kiran@marmara.edu.tr

Özet

Soğuk zincir; özellikle kolay bozulabilir gıdaların üretimlerinden tüketim aşamasına kadar geçen süre içerisinde gıda güvenliğinin tehdit eden koşulların oluşumunun engellenmesini sağlayan özel bir tedarik zincir yöntemidir. Soğuk zincir lojistiği ve soğuk depolamada en önemli risklerden biri ürünlerin sıcaklık dalgalanmalarına maruz kalmalarıdır. Soğuk zincir lojistiğinde riski azaltmak için Aktif ve Pasif Soğutma teknolojileri kullanılmaktadır [1]. Aktif Soğutma enerji tüketen teknoloji olmasına karşın Pasif Soğutma teknolojilerinde enerji tüketilmez, yüksek ısı depolama kapasiteli malzemelerin kullanımı örnek verilebilir. Pasif Soğutma teknolojilerinin önemli uygulamalarından biri sistemlere faz değişim malzemelerinin (FDM'lerin) entegre edilmesidir [2].

Bu çalışmada, dondurulmuş gıdaların saklanmasında kullanılan bir dondurucuyu simüle eden soğutma sistemi FDM'lerle test edilmiştir. Perakende satışta ve evde depolama esnasında gıdaların tavsiye edilen sıcaklıktan yüksek değerlerde (-8 °C ve üzeri) depolandığı belirtilmiştir [3]. Dolayısıyla, sistemimiz -5 °C ile -13 °C aralığında çalıştırılmıştır. FDM olarak, amonyum klorür-su ikili sistemi, uygun faz değişim sıcaklığına sahip olması ve amonyum klorürün E510 kodu ile gıda katkı maddesi olarak kullanılması sebebiyle seçilmiştir. FDM'lere nükleasyon (boraks) ve kıvamlaştırıcı (karboksimetil selüloz) ajanlar eklenmiştir. Optimum FDM karışımının belirlenmesi için sonuçlar, Box-Behnken tasarımına dayanan Yüzey Yanıt Metodu ile değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, bu sistemlerin çalışma süresi yüzdesine FDM karışımının optimize edilmesinin önemli bir etkisi olduğu, dolayısıyla enerji tasarrufunun maksimize edilebileceği belirlenmiştir.

Problem Durumu

Soğuk zincir, önemli tedarik zinciri yönetimlerinden biridir. Soğuk zincirin kırılma riskine karşın aktif ve pasif soğutma teknolojilerinden faydalanılmaktadır [1]. Pasif soğutma tekniklerinin enerji tüketimine neden olmadığı bilinmektedir ve en bilinen pasif soğutma tekniklerinde biri yüksek ısı kapasitesine sahip malzemelerin kullanımıdır. Faz değişim malzemeleri (FDM'ler) faz değişimleri esnasında önemli miktarda ısıyı depolayabilir veya serbest bırakabilir, böylelikle sistemlerin enerji tüketimlerinin azaltılmasında rol oynayabilir. Böylelikle FDM'lerin soğutma sistemlerine entegre edilmesi olası sıcaklık dalgalanmalarının önüne geçilmesinde rol oynayacağı gibi sistemlerin enerji tüketiminin

önemli ölçüde azalmasını sağlayabilmektedir. Ancak sistemlere FDM entegre edilmesi kolay görünmesine karşın FDM seçiminde dikkat edilmesi gereken FDM'nin faz değişim sıcaklığı, FDM miktarı ve kalınlığı vb. gibi çeşitli faktörler vardır. Bu çalışmada da uygun faz değişim sıcaklığına sahip olması sebebiyle amonyum klorür-su ikili sisteminin farklı formülasyonlarda hazırlanan FDM'ler sıcaklık dalgalanmalarının simüle edildiği bir dondurucu sistem koşullarında çalışan soğutma sisteminin enerji tüketimi incelenmiştir. Bu sistemlerde kullanılacak olan FDM karışımına nükkleasyon ve kıvamlaştırıcı ajanlar olarak sırasıyla boraks ve karboksimetil selüloz farklı miktarlarda eklenmiştir. Hazırlanan FDM'ler sisteme entegre edildiğinde deneysel çalışma sonucunda çalışma süresi yüzdesini minimize eden dolayısıyla enerji tasarrufunu maksimize eden FDM karışımının tespit edilmesi ve önerilmesi bu sistemlerin verimli çalışması açısından büyük önem taşımaktadır. Ayrıca optimum FDM karışımın tespiti ve karışım bileşenleri ile sistemin çalışma süresi yüzdesi arasında ilişkiyi ortaya koyan denklem elde edilen sonuçların Box-Behnken dizayana dayalı Yüzey Yanıt Metodunun (YYM) uygulaması ile geliştirilip önerilmesi bu sistemlerin performansı açısından önem taşımasının yanı sıra gıda ürünlerinin uzun süre bozunmadan muhafa edilmesi için uygun FDM karışımının önerilmesini de sağlayacaktır.

Yöntem

Sıcaklık dalgalanmalarının yaşandığı bir dondurucuyu simüle etmek üzere bir soğutma sistemi -5℃ ile -13℃ sıcaklık aralığında FDM'siz ve FDM'lerle birlikte test edilmiştir. Basit bir soğutma sistemi bir kabin içi evaporatör, bir kompresör, bir kondenser ve bir genleşme valfinden oluşmaktadır. Kabin iç sıcaklığı, evaporatör, kompresör, kondenser giriş ve çıkış sıcaklıkları sıcaklık ölçer ile ölçülmüştür. Güç tüketimi network analizörü tarafından, kabin hava sıcaklığı ise termostatın harici sensörüyle ölçülmüş ve dijital ekranlardan okunmuştur. Soğutucu akışkan olarak R404A sistemde sirküle edilmiştir.

FDM olarak NH_4Cl'ün farklı konsantrasyondaki (ağ. %16-22) çözeltiler hazırlanmıştır. Uygun NH_4Cl konsantrasyonu tespit edildikten sonra FDM'nin etkinliğini arttırmak için boraks (ağ. %0-2) nükleasyon ajanı, karboksimetil selüloz (CMC) (ağ. %0-1) jelleştirme ajanı olarak farklı konsantrasyonlarda NH_4Cl çözeltilerine eklenmiştir. FDM çözeltilerin miktarı daha önce su ile yapılan bir çalışmada uygun FDM miktarı olarak belirlediğimiz 600 mL hacminde hazırlanmıştır [4]. Hazırlanan FDM çözeltileri ısı transferini arttırmak amacıyla alüminyum kaplara aktarılmış ve deney öncesinde yatay olarak dondurucuda (-80℃) dondurulmuştur. Dondurulmuş FDM çözeltisi evaporatör yüzeyine entegre edilmiştir. Deney standının bulunduğu ortam bir klima yardımıyla 18 ℃ sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Sistem koşullarının kararlı rejime gelmesiyle veri kaydı başlatılmıştır ve deney sonunda çalışma süresi yüzdeleri hesaplanmıştır. Optimum FDM karışımının belirlenmesi için sonuçlar Box-Behnken dizaynına dayalı Yüzey Yanıt Metodu ile değerlendirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Farklı formülasyonlarda ötektik amonyum klorür-su ikili sistemine nükleasyon ajanı olarak boraks ve jelleştirici ajan olarak CMC'nin farklı konsantrasyonlarında eklenerek hazırlanan FDM'ler sıcaklık dalgalanmalarının simüle edildiği bir dondurucu sistem koşullarında çalışan soğutma sistemine entegre edilerek kabin iç sıcaklığındaki değişim incelenmiştir. Soğutma sistemi -5℃ ile -13℃ sıcaklık

aralığında ortalama -9 °C'de FDM'siz ve FDM'lerle test edilmiştir. FDM olarak öncelikle farklı konsantrasyonda NH4Cl çözeltileri (ağ. %16-22) hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden çalışma süresi yüzdesini minimize eden NH4Cl'ün konsantrasyonu (ağ. %16) belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, düşük sıcaklık (ortalama -9 °C) uygulamalarında, FDM'siz duruma göre NH4Cl çözeltilerinin (ağ. %16-22) FDM olarak entegre edilen durumda sistemin istenilen sıcaklık değerlerine yakın değerlerde daha uzun süre çalışması sağlanarak enerji tasarrufu yapılabileceği belirlenmiştir. Hazırlanan NH4Cl çözeltilerine katılacak olan boraks ve CMC'nin uygun konsantrasyonlarının belirlenebilmesi ve optimum FDM karışımının hazırlanabilmesi için yeni FDM'lerle deneyler yürütülmüştür. Çalışma süresi yüzdesini minimize eden optimum FDM karışımının tespiti için elde edilen sonuçlar Box-Behnken dizaynına dayalı Yüzey Yanıt Metodu ile değerlendirilmiştir. Bağımsız değişkenler NH4Cl (ağ. %13-19), boraks (%0-2) ve CMC (%0-1) konsantrasyonları iken yanıt ise çalışma süresi yüzdesidir. Box-Behnken dizayana dayalı Yüzey Yanıt Metodunun (YYM) uygulamasında bu üç bağımsız değişkene ait alt ve üst limit değerleri sunulduğunda belirlenen 13 farklı FDM karışımı hazırlanmış ve sistem bu FDM'lerle test edilmiştir. Elde edilen çalışma süresi yüzde değerleri yanıt olarak programa girildiğinde optimum FDM karışımı belirlenebilmiştir. Buna ek olarak, FDM karışımını oluşturan bileşenlerin konsantrasyonu ve çalışma süresi yüzdesi arasındaki ilişkiyi ortaya koyan bir model denklemi geliştirilmiştir. Model denkleminin istatiksel olarak önemi varyans analizi (analysis of variance, ANOVA) ve uyumsuzluk (lack-of-fit) testi yapılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar dikkate alınarak önerilen FDM karışımı bir dondurucu sistemde mevcut ürünlerin uzun süreli bozunmadan saklanmasına katkı sağlarken, sistemlerin daha verimli çalışmasını da sağlayabilecektir. Ayrıca soğutma sistemlerine FDM entegrasyonu, kompresör açma-kapama sıklığını azaltarak kompresör ömrünün uzamasına katkıda bulunacaktır.

Anahtar Kelimeler: Soğutma Sistemleri, Dondurucular, Faz Değişim Malzemeleri, Optimizasyon, Yüzey Yanıt Metodu

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) tarafından yürütülen, 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında desteklenmiştir (Proje No: 1919B012203695).

Kaynakça

[1] İzer, D. A. (2017). Soğuk Zincir Lojistiği İçinde Risklerin Azaltilmasinda Yeni Teknolojiler.

[2] Anqi, A. E., Li, C., Dhahad, H. A., Sharma, K., Attia, E. A., Abdelrahman, A., Mohammed A. G., Alamri S., Rajhi, A. A. (2022). Effect of combined air cooling and nano enhanced phase change materials on thermal management of lithium-ion batteries. Journal of Energy Storage, 52, 104906.

[3] Gogou, E., Katsaros, G., Derens, E., Alvarez, G., & Taoukis, P. S. (2015). Cold chain database development and application as a tool for the cold chain management and food quality evaluation. International Journal of Refrigeration, 52, 109-121.

[4] Kiran-Yildirim, B. (2022). Performance evaluation of a laboratory-scale cooling system as a household refrigerator with phase change materials. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 44(3), 5852-5867.

EV TİPİ BİR BUZDOLABININ KABİN İÇ SICAKLIK DALGALANMASININ FARKLI FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERLE MİNİMİZE EDİLEREK ENERJİ TASARRUFU SAĞLANMASI

Berçem Kıran Yıldırım*, Gökçe Güner Karaali, Özgenur Yayla,

Elif Yıldız, Ebru Mançuhan & Sibel Sargut

Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
bercem.kiran@marmara.edu.tr

Özet

Soğutma sistemlerinin yaygın kullanımı ve sürekli çalışmaları sebebiyle toplam küresel enerjinin önemli miktarının tüketiminden sorumlu oldukları bilinmektedir. Dünya'da en çok kullanılan beyaz eşyalardan biri olduğundan toplam küresel enerji tüketiminde önemli paya sahip olan soğutma sistemlerinden biri ev-tipi buzdolaplarıdır [1]. Dolayısıyla enerji kaynaklarını korumak ve enerji maliyetlerini azaltmak için ev-tipi buzdolaplarının enerji tüketiminin azaltılması önem arz eden konulardan biridir. Enerji tüketimini azaltmanın alternatif yollarından biri, bu sistemlerin faz değiştiren malzemelerle (FDM'lerle) birlikte çalıştırılmalarıdır. FDM'ler faz değişimleri esnasından depoladıkları ısıyı yine faz değişimleri esnasında yaymalarına bağlı olarak sistemlerin istenilen çalışma koşullarında az enerji tüketerek çalışmalarına olanak sağlarlar. Ayrıca depolanan bu enerji, güç kaynağı olmadan soğutmaya da izin verir.

Bu çalışmada, ev-tipi buzdolabını simüle eden bir soğutma sisteminde kabin iç sıcaklık dalgalanması FDM'siz ve FDM'li durumlarda incelenmiştir. FDM olarak sisteme dipotasyum hidrojenfosfat/su (K2HPO4/H2O) ötektik çözeltisi uygun faz değişim sıcaklığına sahip olması sebebiyle farklı konsantrasyonlarda hazırlanıp entegre edilmiştir. FDM'siz duruma göre sistem sıcaklık dalgalanmalarında azalma, dolayısıyla toplam enerji tüketiminde de azalma tespit edilmiştir. Ayrıca, elektrik kesintisi durumu simüle edilerek kabin iç hava sıcaklığının ortam sıcaklığına ulaşma süresi FDM'siz ve FDM'li durumlarda incelenmiştir. Bu sürenin maksimize edilmesini sağlayan, dolayısıyla ürünlerin elektrik kesintisi sırasında uzun süre bozunmadan muhafaza edilmesine imkan tanıyan en uygun FDM çözeltisi belirlenmiştir.

Problem Durumu

Ev-tipi buzdolapları günümüzde neredeyse her evde kullanılması ve sürekli çalışmaları sebebiyle evlerin toplam enerji tüketiminin büyük bir miktarından sorumludurlar. Ev-tipi buzdolaplarının ve dondurucuların sürekli çalışmaları sebebiyle toplam domestik elektrik kullanımının %15-20'nin bu cihazlarla ilişkili olduğu belirtilmiştir [2]. Literatürde sunulan başka bir çalışmada ise Malezya'daki konut elektrik tüketiminin yaklaşık %26'sının buzdolabı-dondurucularа ait olduğu belirtilmiştir [3]. Enerji tüketiminin azaltılması sistemlerin enerji maliyetini düşürmek açısından önemli olmasının yanı

sıra enerji kaynaklarının korunması açısından da önemlidir. Buzdolaplarında enerji tüketimini azaltılmasının en önemli ve uygulanabilir yollarından biri FDM'lerin bu sistemlere entegre edilmesidir. FDM'ler Termal Enerji Depolamasının (TES) en önemli örneklerinden biridir.

FDM'ler faz değiştirerek ısıyı depolarlar veya yayarlar. FDM entegrasyonu kolay gibi görünmesine karşın FDM'nin faz değişim sıcaklığı, miktarı, konumu vb. gibi parametrelerin sisteme uygun olarak seçilmesi sistemin verimliliği açısından önemlidir [4]. Dolayısıyla, bu çalışmada gıdaların muhafaza edildiği ev-tipi buzdolabında kullanılabilecek olan alternatif FDM önerilmesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmamız sonucunda önerilen FDM'nin ev-tipi buzdolaplarının sıcaklık dalgalanmalarının önüne geçmesi ve kompresörün açma-kapama sıklığının azaltarak enerji tasarrufu sağlanmasına imkan tanıması beklenmektedir. Böylece ev-tipi buzdolaplarında kullanımıyla toplam küresel enerji tüketiminin azaltılmasına ve enerji kaynaklarının korunmasına olanak sağlayacak bir FDM önerilmiş olacaktır. Ayrıca elektrik kesintisi durumunda ürünlerin bozunmadan muhafaza edilmesi de önem arz etmektedir. Elektrik kesintisi sırasında FDM varlığının kabin iç hava sıcaklığının ortam sıcaklığına ulaşma süresini uzatılabileceği bilinmektedir, dolayısıyla ürünler FDM'siz duruma göre belirli bir süre korunabilmektedir. Çalışmamızda kullanılan FDM'nin sisteme entegrasyonun elektrik kesintisi durumunda sağlayacağı avantaj da ortaya konulmuş olacaktır.

Yöntem

Ev-tipi buzdolabının simüle edildiği laboratuvar ölçekli bir soğutma sistemi [5] kabin iç hava sıcaklığı dalgalanması FDM'siz ve FDM'li durumda test edilmiştir. Sistem 0 ℃ ile 8 ℃ sıcaklık aralığında ortalama 4 ℃'de çalıştırılmıştır. Soğutma sistemi bir kabin içi evaporatör, bir kompresör, bir kondenser, bir genleşme valfi, bir kontrol paneli ve farklı noktalarda sıcaklık ölçümlerini sağlayan sıcaklık ölçerler ve debi ölçerden oluşmaktadır. Soğutucu akışkan olarak R404A kullanılmıştır.

FDM olarak farklı konsantrasyonlarda K_2HPO_4/H_2O (ağ. %2-10) ötektik çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin uygun faz değişim sıcaklığına sahip olmalarıyla birlikte herhangi bir nedenle gıdalarla teması söz konusu olduğunda toksik olmamaları da çok önemlidir. Bunun yanı sıra hem ekonomik hem de kolay bulunabilir olmaları bu FDM'leri avantajlı kılmaktadır. Hazırlanan çözeltiler ısı transferini arttırmak amacıyla alüminyum paketlerde -18 ℃'de yatay olarak dondurulmuştur. Donmuş FDM'ler evaporatör yüzeyine entegre edilmiştir. Ortam sıcaklığı klima ile 18℃'de sabit tutulmuştur. Sistemin dengeye gelmesinin ardından veri kaydı başlatılmıştır. Ölçüm sonuçlarından kompresör çalışma süresi (%) ve enerji tasarrufu (%) değerleri hesaplanmıştır. Sistemde elektrik kesintisi durumu, FDM'siz ve FDM'li durumlarda incelenmiştir. Elektrik kesintisi esnasında kabin iç hava sıcaklığının ortam sıcaklığına ulaşma süreleri tespit edilmiştir. Enerji tasarrufunu ve elektrik kesintisi durumunda kabin iç sıcaklığının ortam sıcaklığına ulaşma süresini maksimize eden K2HPO4/H2O ötektik çözeltisinin uygun konsantrasyonu belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Ev-tipi bir buzdolabının simüle eden bir soğutma sistemi, FDM'siz ve FDM'li durumlar için 0 ℃ ile 8 ℃ sıcaklık aralığında ortalama 4 ℃'de test edilmiştir. FDM olarak sisteme entegre edilen farklı

konsantrasyonlarda (ağ. %2-10) hazırlanmış K2HPO4 çözeltilerinden sıcaklık dalgalanmasını minimize ederek enerji tasarrufunu maksimize eden en uygun FDM belirlenmiştir. FDM'siz durumla karşılaştırıldığında K_2HPO_4/H_2O ötektik çözeltisinin farklı konsantrasyonlarında hazırlanan FDM'lerin kabin iç sıcaklık dalgalanmalarını azaltırken kompresörün aç-kapa sıklığını da azalttığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla, kompresör çalışma yüzdesi azalırken sistemin toplam enerji tüketimi de düşürülmüştür. Hazırlanan çözeltilerden en uygun faz değişim sıcaklığına sahip olan çözeltinin, enerji tasarrufunu maksimize etmesi beklenmektedir. Sonuç olarak, ev-tipi buzdolaplarında K2HPO4'ın hem toksik olmaması hem de kolay ulaşılabilirliği sebebiyle enerji tasarrufunu maksimize eden en uygun miktarının alternatif bir FDM olarak önerilebileceği tespit edilmiştir. Tüm bunlara ek olarak, elektrik kesintisi esnasında kabin iç hava sıcaklığının ortam sıcaklığına (18 °C) ulaşma süresi FDM'siz ve FDM'li durumlar için test edilmiştir. Bu durumda kabin iç hava sıcaklığının ortam sıcaklığına ulaşma süresi FDM'siz ortama göre FDM'li durumda oldukça arttığı belirlenirken, uygun FDM'nin kullanımı ile sürenin daha da uzadığı tespit edilmiştir. Enerji tasarrufunu maksimize eden en uygun FDM'nin kabin iç hava sıcaklığının ortam sıcaklığına ulaşma süresini de maksimize ettiği belirlenmiştir. Böylelikle belirlenen en uygun FDM entegrasyonu ile buzdolabında güç olmadığı durumlarda ürünler uzun süre bozunmadan muhafaza edilebilecektir.

Tüm elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, ev-tipi buzdolabında uygun FDM kullanımının enerji tasarrufu sağlaması açısından önemli olduğu bu çalışma ile de ortaya konulmuştur. Ayrıca elektrik kesintisi durumunda FDM kullanımı ev-tipi buzdolabında yer alan ürünlerin belirli bir süre bozunmadan korunmasına olanak sağladığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Soğutma Sistemleri, Ev-tipi Buzdolabı, Faz Değişim Malzemeleri

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) tarafından yürütülen, 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında desteklenmiştir (Proje No: 1919B012203087).

Kaynakça

[1] Khan, M. I. H. (2016). Conventional refrigeration systems using phase change material: a review. International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration, 24, 1630007.

[2] Liu, D. Y., Chang, W. R., Lin, J. Y. (2004). Performance comparison with effect of door opening on variable and fixed frequency refrigerators/freezers. Applied Thermal Engineering, 24, 2281-2292.

[3] Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Saidur, R., Choudhury, I. A., & NoorLeha, A. R. (2003). Projected electricity savings from implementing minimum energy efficiency standard for household refrigerators in Malaysia. Energy, 28, 751-754.

[4] Khan, M. I. H. (2016). Conventional Refrigeration Systems Using Phase Change Material: A Review. International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration 24, 1–16. doi:10.1142/S201013251630007X.

[5] Kiran-Yildirim, B. (2022). Performance evaluation of a laboratory-scale cooling system as a household refrigerator with phase change materials. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 44, 5852-5867.

YÜKSEK VERİMLİ HESAPLAMALI TARAMA YÖNTEMİ İLE MXENE AİLESİNİN CO_2 YAKALAMA PERFORMANSININ VE ARA KATMAN MESAFESİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Şirin Massoumılari & Sadiye Velioğlu*

Nanobilim ve Nanoteknoloji Gebze Teknik Üniversitesi
sadiyevelioglu@gtu.edu.tr

Özet

Fosil yakıtların enerji kaynağı olarak kullanılması, CO_2 salınım miktarını en üst seviyelere çıkardığından dolayı temiz enerjiye olan ihtiyaç artmaktadır. Hidrojen, ham petrol veya doğal gaza kıyasla daha yüksek enerjiye sahip olması nedeniyle çevre dostu bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Ancak hidrojen üretimi sırasında ortaya çıkan CO_2, ayırma işleminin gerekliliğini ortaya koymaktadır. Adsorpsiyon ile ayırma, yüksek CO_2 adsorpsiyon veriminin yanı sıra düşük enerji tüketimi ve geri dönüşümlü olması nedeniyle diğer ayırma yöntemleri arasında umut verici işlemlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Şimdiye kadar birçok farklı türde adsorbent test edilmiştir, bunlardan en yenisi ise iki boyutlu nanomalzeme özelliğine sahip olan MXene ailesidir. Ancak MXene nanomalzeme ailesinin her bir üyesinin adsorpsiyon performansı henüz ortaya konulmamıştır. Bilinen MXene türlerinin yüksek CO_2 adsorplama özelliği sergilemesi diğer türlerinin de araştırılması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Bu sebeple bu çalışmada MXene yapılarının adsorpsiyon proseslerindeki CO_2/H_2 ayırma potansiyelinin moleküler simülasyon yöntemleri ile araştırılması amaçlanmıştır. Seçilen adsorbent değerlendirme ölçütleri dikkate alındığında basınç ve vakum salınımlı adsorpsiyon prosesleri için en iyi MXene türleri $Ti_{0.4}Nb_{1.6}C, V_2Ti_2C_3, Ti_2VC_2, Ti_{1.2}Nb_{0.8}C$ olarak tespit edilmiştir. Katmanlar arası mesafesinin arttırımı, MXene ailesinin %76'sının CO_2/H_2 adsorpsiyon seçiciliğinde ve CO_2 çalışma kapasitesinde azalmaya yol açmıştır.

Problem Durumu

Fosil yakıtların enerji kaynağı olarak kullanılması, sera gazı emisyon miktarının %45 değerinin üzerine çıkmasına ve küresel ısınmaya sebep olmaktadır [1]. Sürdürülebilir bir ekolojik ortam sağlayabilmek için atmosferdeki CO_2 konsantrasyonunun 350 ile 450 ppm arasında sınırlandırılması gerekmektedir [2]. Buna sebeple alternatif enerji kaynaklarına yönelik araştırmalar büyük bir ivme kazanmıştır. Hidrojen, ham petrol veya doğal gaza kıyasla daha yüksek enerji ihtiva etmesi yani 142 MJ/kg gibi yüksek ısıl değeri ve yanma sonrası CO_2 üretmemesi nedeniyle daha çevreci bir çözüm olarak kabul edilmektedir [3]. Ancak üretimi sırasında kaynak ve prosese bağlı olarak C_2O, CO, CH_4, H_2S gibi diğer gazlarla birlikte bulunabilmektedir [4]. Bu nedenle, yüksek konsantrasyonda CO_2 ihtiva eden hidrojen üretimi gaz ayırma prosesinden bağımsız olamaz. Adsorpsiyon ile ayırma işlemi, adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği, düşük enerji tüketimi ve çevre dostu özellikleri nedeniyle günümüzde oldukça fazla tercih edilen bir yöntemdir. Adsorpsiyon prosesi için adsorbent olarak birçok farklı malzeme test edilmiştir. Bunların başında farklı kaynaklardan üretilmiş aktif karbonlar, zeolitler, metal organik

kafesler (MOF) gelmektedir. Ancak özgün malzeme arayışları hala devam etmektedir. Bu bağlamda, 2011 yılında keşfedilen iki boyutlu MXene nanomalzeme ailesi dikkati çekmiştir [5]. Geniş yüzey alanı, ayarlanabilir ara katman mesafesi ve düzenlenebilir yüzey sonlandırma grupları gibi gaz ayırma için adsorbent olarak tercih edilmelerini sağlayacak birçok avantajları bulunmaktadır. Ancak, MXene ailesi için adsorpsiyona dayalı ayırma performansı inceleme çalışmaları literatürde sınırlıdır [6]. Şimdiye kadar sentezlenmiş ve teorik olarak tasarlanmış tüm MXene türleri düşünüldüğünde her bir yapının adsorpsiyon performansının belirlenmesi için sentezi, karakterizasyonu ve gaz adsorpsiyon testleri ciddi bir efor, kaynak ve zaman kullanımı gerektirmektedir. Bu sebeple, tüm MXene ailesinin CO_2/H_2ayrımı için adsorpsiyon performansları, moleküler simülasyon yöntemleri aracılığıyla daha efektif ve etkin bir şekilde araştırılabilir. Bu çalışmada uyguladığımız yüksek verimli hesaplamalı tarama yaklaşımı ile yüzlerce MXene üyesinin aynı anda gaz adsorplama performanslarının belirlenmesi sağlanmıştır.

Yöntem

MXene ailesinin CO_2/H_2 ayrımındaki adsorpsiyon performansını araştırmak için öncelikle literatürdeki deneysel ve teorik çalışmalardan 730 adet MXene yapısı derlenmiş ve MXene veri tabanı oluşturulmuştur. İkinci olarak, MXene yapıları optimize edilip, yükleri kuantum mekanik simülasyonları yardımıyla atanmıştır [7]. MXene yapılarındaki tabakalar arası mesafe, yaklaşık olarak 3.5 Å olacak şekilde kristal kafesin z-eksen uzunluğu sabitlenmiştir. Ara katman mesafesinin gaz adsorpsiyonu üzerine olan etkisini incelemek için tüm MXene yapıları katmanlar arası mesafe 3 Å daha arttırılarak 6.5 Å olacak şekilde ayarlanmıştır. MXene yapıları, büyük kanonik Monte Carlo (GCMC) simülasyonları sırasında sabit tutulmuş ve periyodik sınır koşulları uygulanmıştır. GCMC simülasyonları, Raspa simülasyon paketi kullanılarak [8], saf H_2 ve CO_2 adsorpsiyonları sırasıyla dengeleme için 5,000 ve 50,000 ile üretim için 20,000 ve 250,000 döngü adımı uygulanmıştır. Simülasyonlar, 35ºC sıcaklıkta ve 0.1, 1 ve 10 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. Basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) koşulunu yansıtmak için, adsorpsiyon ve desorpsiyon basınçları, sırasıyla 10 ve 1 bar iken vakum salınımlı adsorpsiyon (VSA) için bu değerler 1 ve 0.1 bar olarak seçilmiştir. Her iki ara katman mesafesi için simülasyonlar tekrarlanmıştır. MXene yapılarının adsorpsiyon performansları, seçilen adsorbent performans ölçütlerine göre hesaplanmış ve her iki ara katman mesafesi için sıralanarak en yüksek performans veren MXene yapıları belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Seçilen dört farklı adsorbent performans ölçütleri göz önüne alındığında, PSA ve VSA koşulları altında en iyi performansı gösteren on adet MXene yapısı (**Tablo 1** bkz.) her iki ara katman mesafesi için moleküler simülasyon yöntemleri ile hesaplanmıştır [7]. GCMC simülasyonlarında MXene katmanlar arası mesafe dar iken $Ti_{0.4}Nb_{1.6}C, V_2Ti_2C_3, Ti_2VC_2, Ti_{1.2}Nb_{0.8}C$ yapıları PSA ve VSA proseslerinde ortak yapılar olarak öne çıkmaktadır. Bu yapıların ortak özellikleri iki tip metalden oluşması, fonksiyonel grup içermiyor olmaları ve ikinci geçiş metal çeşidi olarak hepsinin Titanyum içermesidir. Katmanlar arası mesafe arttırıldığında çoğunlukla hem PSA hem de VSA proseslerinde $-NCS_2$ gibi hacimli fonksiyonel gruplar içeren MXene yapıları öne çıkmıştır. Ara katman mesafesinin arttırılması sonrasında, MXene ailesinin %76'sının hem CO_2/H_2adsorpsiyon seçiciliğinde hem CO_2 adsorplama ve

desorplama kapasiteleri arasındaki fark için azalma gözlenmiştir. Bu da genel olarak katmanlar arası mesafenin çok fazla arttırılmaması ve katmanlar arasında optimum bir mesafenin belirlenmesi gerektiğini göstermektedir. Birçok adsorbent için yüzde yenilenebilirlik (%R) oranı alt sınırı %85 olarak kullanılırken [9,10], biz bu değeri MXene ailesi için %90'a taşıdık. PSA ve VSA için MXene ailesinde en yüksek %R değerleri sırasıyla %94 ve %98 olarak bulunmuştur ki literatürde daha önce farklı nanomalzemeler ile yapılan çalışmalara göre bu değer oldukça yüksektir. Tüm bu bilgiler ışığında, MXene esaslı adsorbentlerin defalarca kullanılabileceği yani çok fazla sayıda adsorpsiyon–desorpsiyon adımlarını rahatlıkla yapabileceği ve diğer üzerinde çalışılmış adsorbentlere göre gaz karışımı akımlarından CO_2'i daha seçici bir şekilde ayırabileceği ortaya çıkmaktadır. Ayrıca literatürde hem deneysel hem de teorik olarak incelenen MXene yapılarını bir araya getiren ilk ücretsiz erişilebilir MXene kütüphanesi (https://mem-ces.com/mxenes/) hazırlanmıştır. Bu çalışma ile oluşturulan MXene kütüphanesi, verimli MXene tabanlı adsorbent tasarlamak için hem deneysel hem de teorik araştırmalara yol haritası oluşturacak ve bu kütüphaneyi diğer iki boyutlu nanomalzemeler arasında büyük bir kütüphaneye dönüştürmek için de kapı aralayacaktır.

Tablo 1. Yenilenebilirlik değerinin 90% üzeri olduğu ve adsorbent performans puanının (APS) en yüksek olduğu durumdaki ilk 10 MXene yapısının kimyasal formülü.

Ara katman mesafesi 3.5 Å		Ara katman mesafesi 6.5 Å	
PSA	VSA	PSA	VSA
$Ti_{0.4}Nb_{1.6}C$	$Ti_{0.4}Nb_{1.6}C$	Cr_2CS_2	$NbCrN(NCS)_2$
$V_2Ti_2C_3$	Cr_2CS_2	Mo_2CS_2	$Sc_2C(NCS)_2$
$ScTiNO_2$	$V_2Ti_2C_3$	$YCrC(NCS)_2$	$VCrN(NCS)_2$
Ti_2VC_2	$NbCrN(NCO)_2$	$ScYC(NCS)_2$	$VMoN(NCS)_2$
$Nb_2W_2C_3$	Ti_2VC_2	$VCrNBr_2$	$Mo_2C(NCS)_2$
$Ti_{1.2}Nb_{0.8}C$	$VCrNBr_2$	$NbCrNBr_2$	$NbMoN(NCS)_2$
Ti_3CN	$Ti_{1.2}Nb_{0.8}C$	$VMoNBr_2$	$Ti_{1.2}Nb_{0.8}C$
$Ti_{0.8}Nb_{1.2}C$	$Cr_3N_2(OH)_2$	$VCrN(SCN)_2$	$Y_2C(NCS)_2$
$NbCrNCl_2$	$VMoNBr_2$	Cr_2CBr_2	$NbWN(NCS)_2$
Cr_2TiCN	$NbCrNBr_2$	$Sc_2C(OCl)_2$	$YCrC(NCS)_2$

Teşekkürler

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) (Proje No. 120M180) tarafından desteklenmiştir. Moleküler simülasyonlar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir. MXene kütüphanesi oluşturmada ve yapı optimizasyonu konusundaki yardımları için Tuğba Baysal, Selin Adıgüzel, Nurseda Akgürsu ve Süeda Aksan'a teşekkür ederiz.

Anahtar Kelimeler: CO_2/H_2 Ayırma, MXene, Adsorpsiyon, Basınç Salınımlı Adsorpsiyon, Vakum Salınımlı Adsorpsiyon, Monte Carlo simülasyonu.

Kaynakça

[1] Brethomé, F. M., Williams, N. J., Seipp, C. A., Kidder, M. K., & Custelcean, R. (2018). Nature Energy, 3(7), 553-559.

[2] Hansen, J., Sato, M., Kharecha, P., Beerling, D., Berner, R., Masson-Delmotte, V., Pagani, M., Raymo, M., Royer, D.L., Zachos, J. C. (2008). arXiv preprint arXiv:0804.1126.

[3] Kayfeci, M., Keçebaş, A., & Bayat, M. (2019). pp. 45-83. Academic Press.

[4] Abdalla, A. M., Hossain, S., Nisfindy, O. B., Azad, A. T., Dawood, M., & Azad, A. K. (2018). Energy Conversion and Management, 165, 602-627.

[5] Sokol, M.; Natu, V.; Kota, S.; Barsoum, M. W. (2019). Trends in Chemistry, 1 (2), 210-223.

[6] Karahan, H. E.; Goh, K.; Zhang, C.; Yang, E.; Yıldırım, C.; Chuah, C. Y.; Ahunbay, M. G.; Lee, J.; Tantekin-Ersolmaz, Ş. B.; Chen, Y. (2020). Advanced Materials, 32 (29), 1906697.

[7] Massoumıları, Ş.; Doğancı, M.; Velioğlu, S. (2022). AIChE Journal**,** 68 (12), e17837.

[8] Dubbeldam, D., Calero, S., Ellis, D. E., Snurr, R. Q. (2016). Molecular Simulation, 42 (2), 81-101.

[9] Avci, G., Velioglu, S., Keskin, S. (2018). ACS Applied Material Interfaces,10 (39), 33693-33706.

[10] Aksu G.O., Daglar H., Altintas C., Keskin S. (2020). Journal of Physical Chemistry C, 124 (41), 22577-22590.

GEMİLERİN BACA GAZINDAN SULU SODYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ İLE KARBON DİOKSİTİN ABSORPSİYONU

Irem Koçyiğit Çapoğlu*, Duygu Uysal, Özkan Murat Doğan & Bekir Zühtü Uysal

Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
iremkocyigit@gazi.edu.tr

Özet

Karbon dioksit (CO_2), atmosfer sıcaklığını arttırarak küresel ısınmaya sebep olan en önemli sera gazıdır. Fosil yakıt tüketimi sonucu ortaya çıkan CO_2'in iklim değişikliğiyle mücadelede atmosferden uzaklaştırılması oldukça önemlidir. CO_2, atmosferden direkt olarak ya da büyük emisyon kaynaklarının (termik santraller, demir-çelik, çimento fabrikaları gibi) baca gazlarından tutulmaktadır. Özellikle gemi baca gazlarından ve kıyı bölgelerinde yoğunlaşmış CO_2 emisyon potansiyeli yüksek proseslerden CO_2'in tutulması için deniz suyunun bir potansiyel kaynak olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada, deniz suyu içeriğinde en yüksek oranda bulunan sodyum klorür (NaCl) çözeltisinin CO_2 absorplama performansı incelenmiştir. Çalışmada, farklı konsantrasyonlarda (kütlece %0-3,5) NaCl çözeltileri hazırlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kütlece %0-3,5 konsantrasyondaki NaCl çözeltilerine kalsiyum oksit (CaO) eklenerek CO_2 absorpsiyonuna katkısı da incelenmiştir. Deneyler, gaz hacmi 0,5 L ve sıvı hacmi 0,4 L olan toplam 0,9 L hacme sahip karıştırmalı hücre sisteminde 91 kPa çevre basıncında ve 20^oC sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneyler boyunca hücre içindeki basınç düşüşü basınç algılayıcıyla anlık olarak kaydedilmiş, hücre içinde meydana gelen basınç düşüşü değerleriyle çözeltilerin toplam CO_2 absorplama kapasitesi ($molCO_2$-L^{-1}çözelti) ve çözünme hızı ($mol\text{-}s^{-1}$) değerleri elde edilmiştir. Tuzluluk oranının artmasıyla CO_2 absorplama performansında düşüş olduğu gözlenmiştir. Ancak NaCl çözeltisine CaO katkısının CO_2 absorplama performansını üzerinde olumlu etkisi olduğu ve toplam CO_2 absorplama kapasitesini %66 oranda artırdığı belirlenmiştir.

Problem Durumu

Küresel ısınma sonucunda meydana gelen iklim değişikliği günümüzün önemli bir sorunu haline gelmiştir. Atmosferde karbon dioksit (CO_2) konsantrasyonunun artması bu probleme sebep olan etkenlerin içerisinde oldukça büyük bir paya sahiptir. Fosil yakıtların özellikle güç ve enerji üretimi için yakılması sonucu büyük oranda CO_2 gazı açığa çıkmaktadır. İklim değişikliği ile mücadelede CO_2'in giderimi konusu, uluslararası platformlarda da üzerinde durulan dikkate değer bir konudur. Uluslararası platformlarda ortaya konulan 1,5^oC sıcaklık artışı ve net sıfır karbon hedefleri doğrultusunda yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimin artması ve fosil yakıt kullanımının azaltılması gerekmektedir [1]. Ancak fosil yakıtların daha ekonomik olması sebebiyle kullanımı halen devam etmektedir. Bu sebeple, iklim değişikliği ile mücadelede CO_2 giderim sistemlerinin uygulanması önemlidir. CO_2 yakalama, yararlanma ve depolama sistemleri (carbon dioxide capture, utilization and storage-CCUS) gelişmiş ve gelişimini sürdürmekte olan teknolojilerdir [2]. CO_2 giderim sistemleri içerisinde, yanma sonrası sistemlerde absorpsiyon yöntemi ile CO_2 tutumu en bilinen yöntemlerdendir

[3]. Absorpsiyon işleminde kullanılan çözeltilerin özellikleri maliyeti oldukça etkilemektedir. Bu çözeltilerin düşük enerji maliyeti ile yüksek CO_2 seçiciliği, çevre dostu olması, çözelti bozunmasının ve korozyonunun düşük olması istenmektedir [4]. Bu sebeple verimli alternatif çözeltiler araştırılmaktadır. Bu bağlamda, özellikle kıyı bölgesinde yoğunlaşmış CO_2 emisyon potansiyeli yüksek proseslerden ve gemi baca gazlarından CO_2'in tutulması için deniz suyunun kullanılmasının çevresel etki ve maliyet açısından bir potansiyel yaratacağı düşünülmektedir.

Yöntem

Bu çalışmada, sodyum klorür (NaCl) çözeltisinin CO_2 absorplama performansı incelenmiştir. NaCl çözeltileri deniz suyu tuzluluk oranlarına göre düşük ve yüksek konsantrasyon aralığında (kütlece %0-3.5) hazırlanmıştır. Çalışmada, NaCl çözeltilerinin CO_2 absorplama performansını belirlemek için gaz hacmi 0,5 L ve sıvı hacmi 0,4 L olan toplam 0,9 L hacme sahip karıştırmalı hücre sistemi kullanılmıştır. Tüm deneyler 91 kPa çevre basıncında ve 20^oC sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Karıştırmalı hücre sistemi, gaz hazneye hapsedilen gazın sıvı haznedeki çözeltiye absorplanması prensibine dayanmaktadır. Çözelti tarafından absorplanan gaz miktarı ile gaz haznedeki basınç düşüşü gözlemlenerek ne kadar gazın absorpladığını belirlemek mümkün olmaktadır. Deney sisteminde, gaz hazneye saf CO_2 akışıyla sistem içerisindeki hava süpürülmüştür. Ardından sistemde bulunan vanalar aynı anda kapatılarak sisteme CO_2 gazı hapsedilmiştir. Çözelti, sıvı faz ara yüzeyinde vorteks oluşmayacak şekilde manyetik karıştırıcıyla düşük hızda karıştırılmıştır. Karıştırmanın amacı, gazın çözelti içerisine absorplanmasıyla sıvının yüzeyinde ve yüzeye yakın bölgelerde oluşabilecek kütle transfer dirençlerini engelleyerek homojenliği sağlamaktır. Gazın çözeltiye absorplanmasıyla gaz-sıvı ara yüzeyinde kütle transferi gerçekleşmiş olur. Deney sisteminde meydana gelen basınç düşüşü, basınç algılayıcı (HK Instruments DPT-R8) kullanılarak veri kaydedici (ORDEL UDL100) ile anlık olarak bilgisayara kaydedilmiştir. Hücrede zamanla meydana gelen basınç düşüşü değeri bir süre sonra sabitlenerek, kaydedilen değerlerle çözeltiye absorbe edilen CO_2 miktarı ve çözünme hızları hesaplanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, kütlece 0-3.5% konsantrasyon aralığında NaCl çözeltileri ve aynı konsantrasyondaki NaCl çözeltilerine CaO eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde tuzluluk oranının artmasıyla CO_2 absorplama performansında düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde tuzluluk oranının artmasının CO_2 absorpsiyonunda negatif etki yarattığı raporlanmıştır [5, 6]. Literatür ile karşılaştırıldığında, tuzluluğun etkisi bakımından çalışmanın literatür ile aynı yönde olduğu görülmüştür. Deniz suyu içeriği incelenecek olduğunda, NaCl haricinde Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonları açısından da zengin olduğu görülmektedir. Bu iyonlar CO_2 absorplaması sırasında su içerisinde karbonat oluşumunu artırarak daha fazla CO_2 tutulmasına etki etmektedir [7]. Çalışmada, NaCl çözeltisi içerisindeki Ca^{+2} iyonunu arttırmak için çözeltiye CaO katkısı yapılarak çözeltinin CO_2 absorplama kapasitesinin arttırılması hedeflenmiştir. Yapılan deneylerin sonucunda, NaCl çözeltisine CaO eklenmesinin toplam CO_2 absorplama kapasitesi ($molCO_2$-L^{-1}çözelti) ve çözünme hızı (mol-s^{-1}) sonuçlarına olumlu bir etkisi olduğu görülmüştür. Toplam CO_2 absorplama kapasitesi bakımından

değerlendirildiğinde, CaO katkılı NaCl çözeltilerinin katkısız NaCl çözeltisine göre %66 oranda daha iyi CO_2'i absorpladığı belirlenmiştir. Çalışmada katkı olarak kullanılan kalsiyum oksit (CaO), endüstriyel kaynaklı alkali yan ürünlerin (çelik cürufu, çimento fırını tozu, kömür uçucu külü gibi) ana bileşenidir. Çözeltiye CaO eklenmesiyle bu alkali yan üründen yararlanılarak çözeltinin CO_2 absorpsiyon kapasitesi arttırılmıştır. CaO, deniz suyuna eklendiğinde kalsiyum hidroksite ($Ca(OH)_2$) dönüşmektedir. Çözelti içerisindeki Ca^{+2} iyonları CO_2'in su içerisinde karbonat iyonu oluşturmasıyla birlikte kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) formuna dönüşür. Bu bağlamda, deniz suyuna CaO eklenmesinin CO_2 absorpsiyonunda iyi bir potansiyel çözelti olarak kullanılabileceği bu çalışma ile gösterilmiştir. Kıyı bölgesinde yoğunlaşmış büyük endüstriyel proseslerin baca gazı akımından ve gemilerin baca gazlarından CO_2 tutulmasında CaO katkılı deniz suyu çözeltisi kullanılması ile alkali atık değerlendirmesi de sağlanmış olacaktır. Aynı zamanda, deniz suyu CO_2 absorpsiyonunda değerlendirilerek absorpsiyon çözeltileri maliyeti açısından da önemli bir kazanım elde edilmiş olunacaktır.

Anahtar Kelimeler: Karbon Dioksit, Absorpsiyon, Karıştırmalı Hücre, Sodyum Klorür, Kalsiyum Oksit

Kaynakça

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

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

[3] 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.

[4] Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., Ramshaw, C. (2011). "Post-Combustion CO2 Capture with Chemical Absorption: A State-of-Art Review", Chemical Engineering Research and Design, 89, 1609-1624.

[5] Li, H., Tang, Z., Li, N., Cui, L., Mao, X-Z. (2020). "Mechanism and process study on steel slag enhancement for CO2 capture by seawater", Applied Energy, 276, 115515.

[6] Li, H., Tang, Z., Xing, X., Guo, D., Cui,L., Mao, X-Z. (2018). "Study of CO2 capture by seawater and its reinforcement", Energy, 164, 1135-1144.

[7] Wang, W., Hu, M., Zheng, Y., Wang, P., Ma, C. (2011). "CO2 Fixation in Ca2þ-/Mg2þ-Rich Aqueous Solutions through Enhanced Carbonate Precipitation", Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 8333-8339.

MİNİ-KANAL İÇERİSİNDE TAYLOR AKIŞI İLE GELİŞTİRİLMİŞ FOTOKATALİTİK KARBON DİOKSİT REDÜKSİYONU

Turgut Can Koloğlugil, Gözde Geçim, Lale Dursun & Ertuğrul Erkoç*

Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi
ertugrul.erkoc@btu.edu.tr

Özet

Sera gazı emisyonları artışı sanayi devrimi sonrasında ivmelenmiştir. Karbondioksit emisyonlarını, endüstri ve sürdürülebilir dünya arasında bir kazan kazan durumuna çevirmek karbondioksitin kimyasal dönüşümü yoluyla mümkündür. Yapılan bu çalışmada mini kanal içerisindeki taylor akışı ile desteklenen fotokatalitik indirgenme reaksiyonlarıyla, karbondioksiti ticari değeri olan diğer organik bileşiklere dönüştürmek amaçlanmıştır. Bu kapsamda fotokatalitik reaksiyonlar, gerekli aktivasyon enerjisi yüksek sıcaklık/basınç gibi kaynaklardan ziyade katalizörün ışık ile etkileşiminden geldiğinden "yeşil" bir teknolojidir ve karbondioksiti kimyasal olarak dönüştürmek için etkili bir metottur. Bu reaksiyonlar birim alana daha fazla ışık alabilmek ve kütle transferini akış ile birlikte daha etkili kılabilmek amacıyla UV-A geçirgen mini kanal içerisinde gerçekleştirilmiştir. Mikro ve mini akış reaktörleri, hacim başına düşen yüzey alanı fazla olduğundan; yüzeyden enerji transferi metotları kullanıldığında son derece verimli reaktörlerdir. Karbondioksit, metanol ikili sisteminde reaksiyon mekanizmasını gözlemleyebilmek ve katalizör-ürün ilişkisi kurabilmek de bu çalışmanın ana amaçlarından biridir. Katalizör olarak çöktürme ve sol jel yöntemleriyle elde edilen partiküller ve bu partiküllere ıslak ve kuru emdirme yapılarak elde edilen doplu partiküller kullanılmıştır. Kütlece %0.50 (katalizör/sıvı faz) heterojen katalizör olarak sıvı faz metanol karışımında sisteme beslenen doplu ve dopsuz çinko oksit, alümina, titanyum dioksit ve silika katalizörlerinin yapılan denemeler sonucunda formik asit, asetik asit ve 1-hekzanol ürünleri elde edilmiştir.

Problem Durumu

1900 yılında 2 milyar tona yakın olan toplam karbondioksit emisyonu 2022 yılında 18.5 kat artmış ve 37.12 milyar ton seviyelerine ulaşmıştır. Karbondioksit, karbonun en okside formu olduğundan dolayı endüstriyel olarak dönüşümü son derece zordur. Ancak net emisyonu negatife indirmek için karbondioksite bakış açımızı değiştirerek onu bir yanma gazı atığından ziyade yeniden değerlendirilebilir bir materyal olarak görmemiz gerekmektedir. Yapılan literatür taramasında; karbondioksitin fotokatalitik reaksiyonu hedeflenen çoğu çalışmada indirgen olarak suyun kullanıldığı görülmüştür; ancak endüstriyel uygulanabilirlik çalışmanın önceliklerinden olduğundan indirgen ajan olarak karbon dioksit çözünürlüğü daha yüksek olan ve sudan daha fazla indirgen özelliğe sahip olan metanol kullanılmıştır. Karbondioksitin hidrojenasyonu ile indirgen ajan olarak metanol kullanılacak olması durumunda ikiden fazla karbona sahip yapıların sentezi kolaylaşmaktadır. CO_2 dönüşümünü başlatmak için, reaktan yüksek enerji içeren hammaddeler kullanmak, düşük enerji seviyelerindeki ürünleri hedeflemek, kimyasal dengeyi ürünler tarafına kaydırmak ve sisteme ışık, elektrik, ısı gibi

dışarıdan enerji vermek metotları kullanılabilir. Bu kapsamda amaçlanan dönüşüm için uygun fotokatalizör ve reaktör seçimi/tasarımı kritiktir. Fotokatalitik metotlar ışık radyasyonu eşliğinde katalizörün aktifleştirilmesi ve reaksiyonların başlatılması prensibine dayanan metotlardır. kondüktif bant yüksekliği ve bant açıklığı, karbondioksit redüksiyonu için bir optimizasyon problemi olarak ele alınmalıdır. Kondüktif bandın yüksek olması ve bant aralığının daraltılması, katalizör yüzeyine metal partikülleri doplanarak yapılabilir. Yarı iletken yüzeyine doplanacak metal partikülleri ile ışın uyarımı yoluyla kondüktif banda ulaşmak kolaylaşabilir. Reaktör tasarımında ise yüzey alanı avantajı sağlamak amacıyla mini kanal kullanılmıştır. Ayrıca mini kanal içerisinde oluşturulan Taylor akışı, bir kanalda bulunan iki fazlı bir akıştır. Taylor akışında sıvı sütunlarının içinde oluşan Taylor vorteksleri adı verilen dolaşımlar mevcuttur. Bu vorteksler, sıvı sütunlarının içinde bulunan gaz kabarcıklarının oluşmasına (gaz fazdan difüzyon ile sıvı faza geçmiş gaz kapanımları) neden olur ve döngüler ısı ve kütle transferini artırarak sistemdeki verimliliği artırabilir. Özet olarak mini kanal içerisinde fazlar arasında pasif karıştırma sağlanmaktadır.

Yöntem

Mini kanal içerisindeki akış, 1 mm çapındaki mini kanal içerisinde, taylor akışı ile regüle edilmiştir. Mini reaktörler difüzyon mesafesi çok kısa olduğundan kütle transferinde de konvansiyonel reaktörlere göre avantaj sağlar. Bu sebeple taylor akışı kanal içerisinde pasif karıştırma görevi üstlenmektedir. Sıvı faz içerisinde taylor vorteksi ismi verilen döngüleri oluşturan düşük ve yüksek basınç bölgeleri sayesinde, gaz fazdan sıvı faza difüze olmuş reaktanlar sıvı faz içerisinde karışır ve katalizör ile buluşarak kimyasal reaksiyonu başlatır. Ortamdaki metil gruplarından faydalanabilmek amacıyla sıvı faz olarak metanol kullanılmıştır. Reaksiyonlar güneş ışığını taklit etmek ve düşük enerji tüketimi ile çalışmak amacıyla 40 W gücünde lamba ile 365 nm dalga boyundaki UV-A bölgedeki radyasyon altında gerçekleştirilmiştir. Denemelerin tamamı oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve yaklaşık olarak 30 saniye kalma süresi ile çalışılmıştır. Katalizör olarak çöktürme ve sol jel yöntemleriyle elde edilen partiküller ve bu partiküllere ıslak ve kuru emdirme yapılarak elde edilen doplu partiküller kullanılmıştır. Kütlece %0.50 (katalizör/sıvı faz) heterojen katalizör olarak sıvı faz metanol karışımında sisteme beslenen doplu ve dopsuz çinko oksit, alümina, titanyum dioksit ve silika katalizörlerinin toplam dönüşüme ve seçiciliğe etkisi incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmanın çıktıları toplam dönüşüm ve seçicilik kapsamında ele alınmıştır. Temel amaç karbondioksit bertarafı olduğunda toplam dönüşüm oranları önem arz ederken, spesifik bir kimyasalı üretmeyi amaçlayan ve fizibilite çalışmalarında seçiciliğin ön planda olduğu, ürün içerisinde başka bir kimyasalın istenmediği durumlarda seçicilik kavramı önem arz etmektedir. Çalışmada kalma süresi 30 saniyeye yakın olacak şekilde akış uygulanmış olup güneş ışığının UV-A bölgesindeki ışınlarını taklit eden düşük enerji tüketimli (40 W) ışık kaynağı dışında dışarıdan enerji girişi bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu çalışma, düşük enerji tüketimi koşullarında katalizör performanslarını kıyaslamayı mümkün kıldığından, sonrasında yarı iletken metaller ile yapılacak olan reaktör optimizasyonu (kalma süresi, sıcaklık, ışık akısı vs.) çalışmalarına yol gösterici olmaktadır.

Toplam dönüşüm sonuçlarına bakıldığında dopsuz çinko oksit katalizörlerin UV-A bölgede daha iyi fotokatalitik performans gösterdiği görülmektedir. Bu durum katalizör karakterizasyonu bölümünde sunulmuş bulgular ile tutarlı bir sonuçtur: Dopsuz çinko oksit fotokatalizörlerin UV-A bölgedeki absorpsiyonu diğer katalizörlere göre fazladır. Bu sonuca ek olarak en yüksek dönüşüm, bant aralığı en düşük olan seryum doplu alüminaya aittir. Bant aralığı değeri düşük olduğu durumda katalizör yüzeyinde bulunan hareketli elektron sayısı artar. Ancak karbondioksit dönüşümü için düşük bant aralığında yeterli enerji boşluğu sağlanamaması durumunda kimyasal reaksiyon başlamayacaktır. Bu bakımdan bant aralığı kavramı fotokatalitik karbondioksit redüksiyonu için enerji frekansı ve toplam salınan enerji bakımından bir optimizasyon problemidir. Ancak güncel durumda seryum doplu alumina kullanılan denemelerdeki başarı, bant aralığının azalarak ışık enerjisinin daha verimli kullanılması ve katalitik performansa pozitif yönde etkiyi gösterdiğinden son derece önemli bir çıktıdır. Termodinamik olarak oldukça kararlı bir yapı olan karbondioksitin çok karbonlu yapılara dönüşmesi, dışarıdan yüksek güç ile çalışan bir enerji kaynağı olmadan gerçekleştirilebilmesi, mini-kanalların fotokatalitik reaksiyon performanslarını kanıtlar niteliktedir. Yapılmış olan bu çalışmanın en önemli sonuçları aşağıdaki gibi listelenmiştir. Karbondioksit metanol sisteminde fotokatalitik karbondioksit redüksiyonu için:

1. Çinko Oksit partiküllerin toplam dönüşüm oranları yüksektir. Ancak seçicilik performansları düşüktür.

2. Formik asit dönüşümünde titanyum oksit ve silika fotokatalizörler daha seçicidir. Ancak hedef en yüksek dönüşüm çinko oksit katalizörler yüksek dönüşüm oranlarından dolayı tercih sebebidir.

3. 1-Hekzanol dönüşümünde en yüksek dönüşüm ve seçicilik performansı alümina temelli fotokatalizörlerdir.

Bu bulgular ışığında gelecekte çalışılacak olan fotokatalitik reaksiyonlarda katalizörlerin toplam dönüşüm performansları ve seçicilik performansları bilindiğinden reaktör şartlarının optimizasyonu diğer bir çalışma alanı olacaktır. Mini-kanalda gerçekleştirilen bu çalışmada hekzanol molekülünün fotokatalitik CO2 ile elde edilmesi, daha büyük karbon zincirlerinin elde edilmesinin yolunu açacağından ek önem taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalizörler, Karbondioksit Redüksiyonu, Taylor Akışı, ZnO Katalizörler, Mini Kanal

Kaynakça

Abiev, R.S., Butler, C., Cid, E., Lalanne, B., Billet, A.M. (2019). Mass transfer characteristics and concentration field evolution for gas-liquid Taylor flow in milli channels, *Chemical Engineering Science, 207*, 1331–1340

Davies, K., Ryan, D. (2020). Selective Production Of Naphthalene From Methanol By Photocatalysis On Nanostructured Cobalt Particles, *Catalysis Today, 350*, 142-148

Décultot, M., Ledoux, A., Salaün, M.C.F, Estel, L. (2019) Solubility of CO_2 in methanol, ethanol, 1,2-propanediol and glycerol from 283.15 K to 373.15 K and up to 6.0 MPa, *Journal of Chemistry Thermodynamics, 138*, 67-77

Haase S., Yu D., Salmi, T.M. (2016). Review on hydrodynamics and mass transfer in minichannel wall reactors with gas–liquid Taylor flow, *Chemical Engineering Research and Design, 113*, 304-329

Han, C., Yang, X., Gao, G., Wang, J., Lu, H., Liu, J., Tong, M., Liang, X. (2014). Selective Oxidation of Methanol To Methyl Formate On Catalysts Of Au-Ag Alloy Nanoparticles Supported On Titania Under Uv Irradiation, *Green Chem, 16*, 3603-3615

Huang, M., Zhu, C., Fu, T., Ma, Y. (2021). Enhancement of gas-liquid mass transfer by nanofluids in a microchannel under Taylor flow regime, *International Journal of Heat and Mass Transfer. 176,* 121435.

SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK İÇİN OTONOM KİMYASAL ENVANTER TAKİP SİSTEMİ: ÇEVRE DOSTU BİR YAKLAŞIM

Sanem Keskin [1,*] & Mustafa Mancar [2]

[1] Ar-Ge Merkezi Dok-San Denizli Dokuma Sanayi ve Ticaret A.Ş.
[2] Elektrik-Elektronik Mühendisliği Dok-San Denizli Dokuma Sanayi ve Ticaret A.Ş.
arge6@doksan.com

Özet

Kimyasal yönetim sistemi, işletmelerin kimyasal maddeleri güvenli ve etkili bir şekilde yönetmelerine yardımcı olan kapsamlı bir yaklaşımdır. Bu sistem, çalışanların ve çevrenin güvenliğini sağlar, yasal gereklilikleri yerine getirir ve işletmelerin sürdürülebilirliğini destekler. Kimyasal yönetim sisteminin kilit unsurlarından biri, fabrikada kimyasal envanterin bulunmasıdır. Bu envanterin güvenli, güncel, verimli ve sıfır zararlı kimyasal yönetimi esastır. Uluslararası gündemde kimyasalların Sıfır Salınımı ve kullanımı konuları Tekstil endüstrisinde de standart bir uygulama haline gelmiştir. Bu uygulamalar markaların beklentilerine yönelik düzenlenerek tekstil üretimi yapan firmalar için güçlü yaptırımlar içeren taleplere dönüşmüştür. Kimyasal envanter listesi, sektörde kullanılan kimyasal maddelerin adını, miktarını, kullanım alanını ve güncel durumunu içermektedir. Ancak, geleneksel yöntemlerle mevcut listeyi güncelleme süreci, manuel olarak yapıldığında zaman alıcı, maliyetli ve hata yapma riski oluşturmaktadır.

Bu proje, tekstil sektöründe sürdürülebilir üretim hedeflerine ulaşmak için kimyasal envanter listesi yönetimini otomatikleştirmeyi amaçlamaktadır. Otonom kimyasal envanter yönetim sistemi geleneksel envanter takibindeki oluşan sorunlara çözüm sunmayı hedeflemektedir. Sistem, üretici firmaların müşteri kuruluşa sunduğu çeşitli sorgulama platformlarına erişerek kimyasal envanter listesini otomatik olarak güncelleyecek, doğru, güncel ve kapsamlı bir envanter listesinin oluşturulmasını sağlayacaktır. Bu sayede, tekstil endüstrisi daha çevreci, kaliteli ve sürdürülebilir üretim süreçlerini gerçekleştirebilecektir.

Problem Durumu

Tekstil endüstrisi, Tekstil endüstrisi, çeşitli kimyasal maddelerin kullanımını gerektiren bir sektördür. Bu kimyasallar, boyalar, solventler, sıvılar, koruyucular ve diğer birçok maddeyi içerir. Ancak, bu kimyasalların kullanımı, çalışanların ve çevrenin güvenliği konusunda endişelere neden olabilir. Ayrıca, kimyasal maddelerin doğru bir şekilde yönetilmediği durumlarda, yasal sorunlar da ortaya çıkabilir.

Geleneksel yöntemlerle yapılan kimyasal envanter takibi, zaman alıcı, maliyetli ve hata yapma riski yüksek bir işlemdir. Bunun yanı sıra, manuel envanter takibi, envanter listelerinin güncelliğini kaybetmesine ve çevresel ve sağlık riskleri oluşturabilen zararlı kimyasalların tespit edilmesinin zorlaşmasına neden olabilir.

Ayrıca, kimyasal yönetimindeki yasal gereklilikler ve müşteri beklentileri de her geçen gün artmaktadır. Sektörde, kimyasal maddelerin sıfır salınımı ve sıfır zararlı kullanımı gibi sürdürülebilirlik hedefleri belirlenmiştir ve bu hedeflere ulaşmak için envanter takibinin doğru ve güncel olması gerekmektedir.

Bu nedenle, tekstil sektöründe sürdürülebilir üretim hedeflerine ulaşmak için kimyasal envanter yönetimini otomatikleştirmeyi amaçlayan bir proje hayata geçirilmesi gerekmektedir. Otonom kimyasal envanter yönetim sistemi, envanter takibindeki sorunları ortadan kaldırarak, doğru, güncel ve kapsamlı bir envanter listesinin oluşturulmasını sağlayacak ve tekstil endüstrisinin daha çevreci, kaliteli ve sürdürülebilir üretim süreçleri gerçekleştirmesine yardımcı olacaktır.

Yöntem

Bu proje, tekstil endüstrisinde sürdürülebilirlik ve çevre konularına odaklanan yenilikçi bir yaklaşım ile otonom kimyasal envanter yönetim sistemi, geleneksel envanter takibi sürecindeki zorlukları aşmak için yeni bir çözüm sunmaktadır. Manuel olarak yapılan envanter takibi, zaman alıcı ve hata yapma riski yüksek bir süreçtir. Bu yeni sistem, kimyasal envanter takibini otomatikleştirerek zaman ve maliyet tasarrufu sağlamaktadır.

Projenin temel hedefi, tekstil endüstrisindeki üretici firmaların, tedarikçi firmalardan temin edilen kimyasalların üretimde kullanılmadan önce kontrolünü gerçekleştirmelerine yardımcı olmaktır. Bu amaçla, projede Visual Studio C# programı kullanılmış ve Selenium kütüphanesi ile kimyasal envanter listesindeki kimyasalların çeşitli platformlardan sorgulanması sağlanmıştır. Aynı zamanda sorgulama sonuçları envanter listesine doğrudan eklenerek, listenin sürekli olarak güncel ve doğru tutulması sağlamıştır. Geliştirilen yazılım sayesinde kontrol için kullanılan birçok platform bir araya getirilmiştir.

Sonuç olarak, bu proje yenilikçi bir yaklaşım sunarak tekstil endüstrisinde sürdürülebilirlik ve çevre konularına katkı sağlamaktadır. Otonom kimyasal envanter yönetim sistemi, geleneksel yöntemlerin zorluklarını aşarak daha etkili, verimli ve güvenli bir kimyasal envanter yönetimini mümkün kılmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu projeden beklenen sonuçlar oldukça önemlidir. Projenin tamamlanması ile birlikte, tekstil endüstrisinde sürdürülebilir üretim hedefleri doğrultusunda birçok fayda elde edilecektir.

Öncelikle, kimyasal envanter yönetim sisteminin otomatikleştirilmesi, geleneksel yöntemlerle yapılan manuel işlemlerin ortadan kaldırılmasını sağlayacaktır. Bu sayede, işletmeler zaman ve maliyet tasarrufu elde edeceklerdir. Ayrıca, manuel işlemlerde meydana gelebilecek hata riski de en aza indirilecektir.

Projenin bir diğer faydası, doğru ve güncel kimyasal envanter listelerinin oluşturulmasıdır. Bu sayede, işletmeler hem çalışanların hem de çevrenin güvenliğini sağlayabileceklerdir. Yasal gerekliliklerin yerine getirilmesi konusunda da daha etkin bir şekilde hareket edilebilecektir.

Projenin tamamlanması ayrıca, tekstil endüstrisinde sürdürülebilir üretim hedeflerine ulaşılmasını da destekleyecektir. Kimyasal envanter listelerinin güncel ve doğru olması, işletmelerin sürdürülebilir üretim süreçlerine katkı sağlayacaktır. Bu sayede, çevreye zarar veren ve insan sağlığına olumsuz etki yaratan kimyasalların kullanımı önlenerek daha çevreci bir endüstriye geçiş yapılacaktır.

Projenin başarılı bir şekilde uygulanmasıyla birlikte, tekstil sektöründe sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşmak için atılan adımların sayısı artacaktır. Otonom kimyasal envanter yönetim sistemi, kimyasal maddelerin doğru ve güvenli bir şekilde kullanımının yanı sıra, çevresel etkilerinin azaltılmasına da yardımcı olacaktır. Bu, tekstil endüstrisi için sadece daha çevreci bir imaj yaratmakla kalmayacak, aynı zamanda şirketlerin çevresel düzenlemelere uyum sağlamalarını ve yasal gereklilikleri yerine getirmelerini de sağlayacaktır.

Manuel olarak yapılan kimyasal envanter yönetimi, zaman ve para kaybına neden olmaktadır. Ancak, otomatik bir sistem kullanarak güncel ve doğru bir kimyasal envanter listesi oluşturmak, bu maliyetleri azaltacak ve işletmelerin daha verimli bir şekilde çalışmasına yardımcı olacaktır.

Bu projenin başarısı, diğer sektörlerde de uygulanabilecek bir model oluşturabilir. Kimyasal envanter yönetimi, sadece tekstil endüstrisinde değil, tüm üretim sektörlerinde önemli bir konudur. Otonom bir kimyasal envanter yönetim sistemi, bu sektörlerde de benzer şekilde faydalar sağlayabilir.

Sonuç olarak, otonom kimyasal envanter yönetim sistemi ile işletmeler, çalışanların ve çevrenin güvenliğini sağlamak, yasal gereklilikleri yerine getirmek ve sürdürülebilir üretim hedeflerine ulaşmak konusunda daha etkin bir şekilde hareket edebileceklerdir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Yönetim Sistemi, Sürdürülebilir Üretim, Kimyasal Envanter, Yasal Uyumluluk.

Kaynakça

1. Keser, İ., Tekstil İşletmeleri İçin Bir Kimyasal Yönetim Sistemi Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, (2022).
2. Gurkan, Ç.,Palandoken, M., Android Tabanlı QR Kod Teknolojisi ile Desteklenen Envanter Takip Sisteminin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, (2021).
3. Erdoğan, E., Yapay Zeka Tabanlı Kimyasal Envanter Yönetim Sistemi Tasarımı. 7. Uluslararası Enerji, Çevre ve Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 539-544, (2019).
4. Aktaş, İ. A., & Yılmaz, A., Yapay Sinir Ağları ve Uzman Sistemler Kullanılarak Kimyasal Envanter Yönetimi. Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 33(4), 1211-1226, (2018).
5. Aktaş, İ. A., & Yılmaz, A., Kimyasal Envanter Yönetimi İçin Yapay Sinir Ağları Tabanlı Bir Sistem Tasarımı. International Journal of Applied Sciences and Engineering Research, 6(3), 238-250, (2017).
6. Çelebi, H., Kimyasal Envanter Yönetimi İçin Yapay Zeka Tabanlı Bir Yaklaşım. Bilim, Teknik ve Tasarım Dergisi, 3(3), 157-164, (2019).

7. Gündüz, G., & Kara, F.,Tekstil İşletmelerinde Kimyasal Yönetim Sistemi: Bir Uygulama Örneği. Journal of Accounting, Finance and Auditing Studies, 7(2), 98-116, (2021).

ÇEŞİTLİ AMAÇLAR İÇİN BAZI TARIMSAL ATIK BİYOKÜTLELERİNİN KARAKTERİZASYONU

Anıl Yılmaz*, Hanzade Açma & Serdar Yaman

Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
yilmazanil@itu.edu.tr

Özet

Son zamanlarda fosil ve yenilebilir olmayan karbon kaynaklarına sürdürülebilir bir alternatif olarak çeşitli biyokütle kaynaklarından faydalanmak önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir [1-4]. Bu kaynaklar arasında tarımsal atık biyokütleler oldukça dikkat çekicidir. Çünkü hasat sonrası tarlada kalan ve kullanılmayan lignoselülozik artıkların ekonomik ve kolayca ulaşılabilen ham maddeler olduğu bilinmektedir. Bu amaçla bu çalışma çeşitli uygulamalar için potansiyel oluşturan mısır sapı, ayçiçeği sapı ve patlıcan sapının özelliklerine odaklanmaktadır. Biyokütleleri karakterize etmek için Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, termal analiz,ısıl değer analizi,kısa analiz,yapısal analiz ve elementel analiz gibi çeşitli teknikler uygulanmıştır. Bu analizlerle lignoselülozik biyokütlelerin özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. FTIR analizi, biyokütlelerin fonksiyonel grup dağılımlarını ortaya koymuştur. Termal özellikler, termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak termogravimetrik analiz (TGA), derivatif termogravimetri(DTG), diferansiyel termal analiz(DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC) eğrilerinden yararlanılarak belirlenmiştir. Numunelerin ısıl değerleri bomba kalorimetre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Kısa analiz ile biyokütlelerin nem,uçucu madde ve kül içeriği; elementel analiz cihazı ile karbon, hidrojen, azot ve kükürt içeriği tespit edilmiştir. Ayrıca, yapısal analizler biyokütlelerin makromoleküler bileşimi (holoselüloz,lignin ve ekstraktif madde) hakkında bilgi sağlamıştır. Mısır sapı, ayçiçeği sapı ve patlıcan sapının ayrıntılı olarak karakterizasyonunu içeren bu çalışma, ülkemizde bol miktarda bulunan bu tarımsal atık biyokütlelerin özellikleri ve potansiyel uygulamaları hakkında bilgi verebileceği için literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır.

Problem Durumu

Tarım sektörü, doğal kaynakların sürdürülebilir kullanımı açısından önemli bir kaynak olarak görülmektedir. Çünkü hasat sonrası tarlada kalan ve genellikle atık olarak değerlendirilen lignoselülozik artıkların ekonomik ve kolayca ulaşılabilen ham maddeler olduğu bilinmektedir. Bu atık biyokütleler, sürdürülebilir bir alternatif olarak fosil ve yenilebilir olmayan karbon kaynaklarına yönelik araştırmaların ilgi odağı haline gelmiştir. Bu bağlamda, mısır sapı, ayçiçeği sapı ve patlıcan sapının biyokütle olarak potansiyelleri araştırılmıştır. Bu çalışmada, bu tarımsal atık biyokütlelerin karakterizasyonu için çeşitli analizler yapılmıştır. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, termal analiz, ısıl değer analizi, kısa, yapısal ve elementel analizler uygulanarak lignoselülozik biyokütlelerin moleküler yapısı, termal özellikleri, ısıl değerleri, nem, uçucu madde ve kül içeriği, karbon, hidrojen, azot ve kükürt içeriği gibi özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Bu çalışmanın

sonuçları, mısır sapı, ayçiçeği sapı ve patlıcan sapının sürdürülebilir biyokütle kaynakları olarak kullanılabilme potansiyellerini ortaya koymaktadır. Bu kaynakların sürdürülebilir kullanımı, enerji, tarım, gıda ve diğer endüstrilerde çeşitli uygulamalar için önemli bir alternatif sağlayabilir. Bu nedenle, bu çalışma ülkemizde bu tarımsal atık biyokütlelerin özellikleri ve potansiyel uygulamaları hakkında önemli bir kaynak olarak literatüre katkı sağlayabilir.

Yöntem

Bu çalışma, tarımsal atık biyokütlelerin karakterizasyonu için çeşitli analiz yöntemlerinin kullanıldığı bir araştırmayı özetlemektedir. Araştırmanın amacı, mısır sapı, ayçiçeği sapı ve patlıcan sapı gibi lignoselülozik atık biyokütlelerin özelliklerini belirlemek ve potansiyel uygulamalarını ortaya koymaktır. Bu amaçla, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, termal analiz, ısıl değer analizi, kısa, yapısal ve elementel analizler gibi çeşitli yöntemlerden yararlanılmıştır. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizi, biyokütlelerin moleküler yapısını ortaya çıkarmıştır. Termal özellikler, termogravimetrik analiz (TGA), derivatif termogravimetri (DTG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir ve numunelerin ısıl değerleri bomba kalorimetre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Kısa analiz ve elementel analizler, biyokütlelerin nem, uçucu madde, kül, karbon, hidrojen, azot ve kükürt içeriğini belirlemiştir. Yapısal analizler ise biyokütlelerin makromoleküler bileşimini oluşturan holoselüloz, lignin ve ekstraktif madde içeriğini ortaya koymuştur. Bu çalışmanın bulguları, ülkemizde bol miktarda bulunan tarımsal atık biyokütlelerin potansiyel uygulamaları hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Bu nedenle, sürdürülebilir bir alternatif kaynak olarak biyokütlelerin kullanımına ilişkin gelecekteki araştırmalara katkı sağlayabilir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmada, mısır sapı, ayçiçeği sapı ve patlıcan sapının özellikleri detaylı olarak incelenecektir. Bu amaçla, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, termal analiz, ısıl değer analizi, kısa, yapısal ve elementel analizler yapılacaktır. FTIR analizi, biyokütlelerin fonksiyonel grupların yapısını ortaya koymuştur. Bu üç biyokütlenin de aynı dalga boylarında şiddeti farklı olmakla birlikte lignoselülozik yapılara özgü pikler görülmüştür [5]. Bunlar daha sonra detaylandırılmakla birlikte kabaca şu şekildedir: Yaklaşık 1020 cm^{-1}'de C-O-C, 1590 cm^{-1}' ve 1720 cm^{-1}'de C=C, 2900 cm^{-1}'de C-H ve 3300 cm^{-1}'de O-H bağlarına ait pikler görülmektedir. Termal özellikler, termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak TGA, DTG, DTA ve DSC sonuçları ile belirlenecektir. Numunelerin ısıl değerleri bomba kalorimetre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre üst ısıl değerler mısır sapı için 16.97 MJ/kg, ayçiçek sapı için 16.15 MJ/kg ve patlıcan sapı için ise 17.88 MJ/kg olarak bulunmuştur. Değerler birbirine yakın olmakla birlikte patlıcan sapının diğer iki biyokütleden daha yüksek ısıl değere sahip olduğu görülmektedir. Kısa analiz ile biyokütlelerin nem, uçucu madde ve kül içeriği; elementel analiz cihazı ile karbon, hidrojen, azot ve kükürt içeriği tespit edilecektir. Numunelere ait nem (%), uçucu madde (%), kül (%) ve sabit karbon (%) içerikleri sırasıyla mısır sapı için 8.60, 69.51, 5.45 ve 16.44; ayçiçek sapı için 8.60, 67.34, 13.69 ve 10.37 ve patlıcan sapı için 6.89, 73.81, 5.64 ve 13.66 olarak bulunmuştur. Ayrıca, yapısal analizler biyokütlelerin makromoleküler bileşimi hakkında bilgi sağlayacaktır. Mısır

sapı ve patlıcan sapına ait ekstraktif madde (%), holoselüloz (%) ve lignin (%) içerikleri sırasıyla mısır sapı için 21.32, 48.19 ve 27.90; patlıcan sapı için 17.46, 67.38, 14.34 ve 0.81 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Lignoselülozik biyokütle, tarımsal atık, sürdürülebilirlik

Kaynakça

[1] Dai Y, Jing Z, Qiu Z, et al. Multifunctional biomass carbon fiber aerogel based on resource utilization of agricultural waste-peanut shells for fast and efficient oil–water/emulsion separation. *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*; 283. (2022). DOI: 10.1016/j.mseb.2022.115819.

[2] Manasa P, Sambasivam S, Ran F. Recent progress on biomass waste derived activated carbon electrode materials for supercapacitors applications—A review. *Journal of Energy Storage*; 54. (2022). DOI: 10.1016/j.est.2022.105290.

[3] Khan A, Senthil RA, Pan J, et al. A new biomass derived rod-like porous carbon from tea-waste as inexpensive and sustainable energy material for advanced supercapacitor application. *Electrochim Acta*; 335. (2020). DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135588.

[4] Queiroz LS, de Souza LKC, Thomaz KTC, et al. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. *J Environ Manage*; 270. (2020). DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110868.

[5] Haykiri-Acma H, Yaman S., Treating lignocellulosic biomass with dilute solutions at ambient temperature: effects on cellulose crystallinity. *Biomass Conv. Bioref.* (2022). DOI: 10.1007/s13399-022-03085-w

ATIK POLİOLEFİNLERDEN RAFİNERİ GİRDİSİNE UYGUN HAMMADDE ÜRETİLMESİ: KİMYASAL GERİ DÖNÜŞÜM İÇİN KATALİTİK VE KATALİTİK OLMAYAN TEKNOLOJİLERİN KARŞILAŞTIRILMASI

Berrak Erkmen [1,*], Ayhan Ezdeşir [1] & Gökhan Çelik [2]

[1] Ar-Ge ve Inovasyon Socar Türkiye
[2] Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
berrak.erkmen@socar.com.tr

Özet

Plastikler, modern yaşamın her alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kötü atık yönetimi uygulamaları ve verimsiz geri dönüşüm teknolojileri, en büyük çevre sorunlarından birine neden olmuştur: atık plastik kirliliği. Atık plastiklerin işlenmemiş plastik üretmek için ham maddeye dönüştürülmesi, plastik kirliliğinin olumsuz etkilerini azaltmak ve plastiklerin döngüsel ekonomisindeki boşluğu kapatmak için uygun bir seçenek olarak ortaya çıkmaktadır. Piroliz, atık plastikleri ileri dönüştürmek için bir kimyasal geri dönüşüm teknolojisi olarak kabul edilmektedir. Tek başına bir teknoloji olarak pirolizin gerçek döngüselliği sağlayıp sağlayamayacağının ve katalitik teknolojilere ihtiyaç duyulup duyulmayacağının araştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada, polipropilen (PP) ve polietilen (PE) bazlı poliolefinlerin katalitik veya katalitik olmayan, piroliz veya hidrojenolizinden elde edilen yağın, nafta krakerleri için bir hammadde olarak kullanılıp kullanılamayacağı analiz edilmiştir. 300-450°C ve 1-40 bar koşullarında ve kesikli reaktörlerde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürün standartlara göre fiziksel ve kromatografik yöntemlerin bir kombinasyonu ile ticari hafif ve ağır nafta ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, poliolefinlerden elde edilen piroliz yağının, doymuş alkanlar ve naftenlerden oluşan çok az bir fraksiyonu olmasına rağmen, naftaya göre bileşim farklılıkları sergilediğini ve olefin üretmek için ticari nafta krakerlerinde hammadde olarak kullanılamayacağını göstermiştir. Katalizör varlığının piroliz deneylerinde ürün dağılımını kontrol ettiği gözlenirken, katalitik hidrojenolizin nafta benzeri sıvı ürünleri üretebildiği bulunmuştur.

Problem Durumu

Plastikler modern uygarlığın her alanında kullanılan çok yönlü malzemelerdir. Her yıl dünya çapında 380 milyon ton plastik üretilmektedir ve bu değerin 2050 yılında 3 katına çıkması beklenmektedir [1-5]. Kullanımda olmayan plastiklerin %9'u geri dönüştürülmektedir. Mevcut geri dönüşüm yöntemleri, plastiklerin kimyasal ve enerji değerlerinin geri kazanımını sağlayamamakta ve değer kaybına yol açmaktadır. Atık plastikler geri kazanıldığı takdirde enerji değerlerinin her yıl yaklaşık 3,5 milyar varil petrole eş değer ekonomik bir karşılığının olacağı tahmin edilmektedir [6].

Plastik üretiminde kullanılan fosil yakıt kaynakları göz önüne alındığında, bu kaynakların atık oluşturmak, çevreyi kirletmek veya çoğu zaman birkaç ömür sonra geri dönüştürülemeyen düşük kaliteli

ürünlerin üretiminde harcanması talihsizliktir [7-9]. Bu süreç doğrusal ekonominin bir örneği olarak kabul edilebilir, çünkü kaynaklar doğrusal olarak plastiğe ve sonunda atığa dönüştürülmektedir. Doğrusal sistem, plastik üretip satarak büyük bir ekonomik değer yaratsa da, sonuç küresel atık plastik sorunu, değer ve kaynak kaybıdır. Plastiğin doğrusal ekonomisini döngüsel ekonomiyle değiştirmek için yeni ve yenilikçi yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Bu, daha uzun polimerik zincirleri bir dizi faydalı malzemeye geri dönüştürülebilen, daha küçük birimlere ayıran bir süreç olan kimyasal geri dönüşümle mümkündür. Plastik atıkları gazlara, yakıtlara ve diğer bileşiklere dönüştürmek için piroliz, gazlaştırma ve hidrotermal işleme gibi çeşitli kimyasal geri dönüşüm yöntemleri kullanılabilir.

Amaçlanan ürün nafta krakerlerine beslenebilen bir sıvı ise, piroliz ve hidrojenoliz gibi termal yöntemler daha uygun bir seçimdir. Piroliz, hidrokarbon bazlı hammaddelerin genellikle atmosferik basınçta oksijensiz bir ortamda yüksek sıcaklıklarda (300–700°C) ısıtılarak termal bozunmasıdır. Hidrojenoliz ise pirolizin hidrojenli ortamla gerçekleştirilmesi olarak açıklanabilir. Isıtma nedeniyle, büyük zincirli polimerler daha küçük hidrokarbonlara ayrışmaktadır.

Bu çalışma, katalitik ve katalitik olmayan piroliz ve hidrojenoliz yöntemleri ile üretilen sıvı ürünün, fosil yakıtlardan elde edilen hafif ve ağır nafta ile karşılaştırılmasına ve nafta krakerlerine hammadde olarak beslenmesinin uygunluğunun değerlendirilmesine odaklanmaktadır.

Yöntem

Piroliz ve hidrojenoliz deneyleri ticari PE ve PP kullanılarak, kesikli reaktörlerde (Parr otoklav) 1-40 bar ve 300-450°C koşullarında çözücüsüz bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri argon altında, hidrojenoliz deneyleri ise hidrojen varlığında yapılmıştır. Katalitik deneylerde ticari katalizörlere ek olarak, laboratuvarlarımızda sentezlenen destekli katalizörler kullanılmıştır. Patentleme süreci henüz bitmediği için, katalizörler içerdiği metaller belirtilerek isimlendirilecektir (örneğin, Ni-bazlı).

Yoğunluk ölçümleri (ASTM D4052), vakumlu damıtma sonuçları (ASTM D1160) ve toplam kükürt miktarı (ASTM D453) değerleri analiz edilmiş ve değerlendirilmiştir. Piroliz yağlarının kaynama noktası dağılımını ve nafta fraksiyon miktarını anlamak için simüle edilmiş damıtma (SIMDIST, ASTM D7169) ve atmosferik distilasyon (ASTM D86) yapılmıştır. Kimyasal bileşimleri incelemek için, 210°C'ye kadar fraksiyonlanmış piroliz yağları üzerinde PIONA (n-parafinler, izo-parafinler, olefinler, naftenler ve aromatiklerin kısaltması) analizi yapılmıştır. Analizör sistemi EN ISO 22854 ve ASTM D6839'a göre belirlenmiştir. Numunelerin brom sayısı değerleri, ASTM D1159-07 standardı uygulanarak hesaplanmıştır.

Tüm sonuçlar PETKİM'in Etilen ve Aromatikler tesislerinde girdi olarak kullanılan hafif ve ağır nafta sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Elde edilen sıvı ürünlerde gözlenen ilk fark numunelerin rengidir. Piroliz sonucu elde edilen ürünler sarı ve turuncu renklere sahipken, katalizör kullanılan deneylerde renksiz sıvılar elde edilmiştir. Fosil yakıtlardan üretilen ticari hafif ve ağır nafta ise renksizdir.

Piroliz yağları ve nafta örneklerinin yoğunluk değerlerinin yakın olduğu gözlenmiştir. Toplam kükürt içeriğinin Pyoil-1'de nafta numunelerine göre daha yüksek, Pyoil-2'de ise spesifikasyon değerleri içerisinde olduğu belirlenmiştir. Ancak piroliz yağının saflığının atık plastiklerin saflığına bağlı olduğu unutulmamalıdır. Atık plastik, kükürt içeren bileşiklerle kirlenmişse, piroliz yağı yüksek miktarda kükürt içerecektir.

Vakumlu damıtma sonuçlarına göre piroliz yağlarının ilk kaynama noktaları (IBP), nafta karışımlarından az da olsa yüksektir. Her iki yağın %90 oranında fraksiyonlanması için gerekli sıcaklık 380-385°C civarındadır ve bu, nafta karışımlarından önemli ölçüde yüksektir. Nafta örneklerinin son kaynama noktasına (FBP) bağlı olarak, piroliz yağının naftaya benzer hacimsel fraksiyonu SIMDIST ile tayin edilmiştir. Hafif nafta benzeri bileşimin Pyoil-1'de %10-15 ve Pyoil 2'de %5-10, ağır nafta benzeri bileşimin ise her iki piroliz yağı örneğinde %30-40 olduğu belirlenmiştir. Damıtma çalışmaları ve alkan dağılım analizleri, naftaların piroliz yağlarına göre daha düşük karbon sayısına sahip olduğunu göstermektedir. Bu, nafta ve piroliz yağının birbiri yerine kullanılmasını sınırlayan bir farktır.

Bileşim farklılıklarını incelemek için brom sayısı ölçümü yapılmıştır. Brom sayısı, petrol ürünlerinin alifatik doymamış fraksiyonunu ölçmektedir. Pyoil-2 (304), Pyoil-1'den (85) daha yüksek brom sayısına ve dolayısıyla daha yüksek olefinik içeriğe sahiptir. Pyoil-1'in düz ve dallanmış zincirli olefinlerden oluştuğu, Pyoil-2'nin büyük çoğunluğunun diolefinler içerdiği söylenebilir. Hafif ve ağır naftanın brom sayılarının piroliz yağlarından daha düşük olması ise olefinik içerik açısından farklılıkları göstermektedir.

Pyoil-1 ve Pyoil-2, 210°C'ye kadar damıtılarak nafta benzeri kısım PIONA analizi ile incelenmiştir. Hafif ve ağır naftanın doymuş bileşenleri (naftenler ve parafinler) sırasıyla %98 ve %91'dir, geri kalan düşük oranlı bileşenler olefinler ve aromatiklerdir. 210°C altındaki fraksiyonlarında Pyoil-1ve Py-oil-2'deki doymuş bileşenlerin oranı sırasıyla %36 ve %35 olup, nafta karışımlarından daha düşüktür ve bu bileşenlerin çoğunluğunun siklik olefinler olduğu düşünülmektedir (~%44).

Yoğunluk, IBP ve kükürt içeriği gibi fiziksel özelliklerin benzer olmasına rağmen, bu çalışmada incelenen piroliz yağları naftadan iki önemli farklılık göstermektedir: (i) Piroliz yağları naftadan daha geniş bir karbon dağılımına sahiptir. Ancak bu fark, istenen karbon aralığını elde etmek için reaktöre bir kondansatör entegre edilerek veya piroliz yağının damıtılmasıyla azaltılabilir, (ii) Piroliz yağlarının çoğunluğu siklik olefinlerden oluşurken, nafta numuneleri parafinik hidrokarbonlardır. İncelenen piroliz yağları buharlı krakerler için hammadde olarak kullanılırsa, nafta krakerinde aşırı karbon oluşumu meydana gelebilir ve piroliz yağında bulunan reaktif doymamış hidrokarbonlar nedeniyle işletim sorunları ortaya çıkabilir.

Anahtar Kelimeler: piroliz, hidrojenoliz, piroliz yağı, atık plastik, kimyasal geri dönüşüm, poliolefinler, döngüsel ekonomi

Kaynakça

1. US Environmental Protection Agency Advancing Sustainable Materials Management: 2014 Fact Sheet. United States Environmental Protection Agency, Office of Land and Emergency Management, Washington, DC 20460 2016, 22.

2. Hopewell, J.; Dvorak, R.; Kosior, E. Plastics Recycling: Challenges and Opportunities. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 2009, 364, 2115–2126, doi:10.1098/rstb.2008.0311.

3. Rahimi, A.; García, J.M. Chemical Recycling of Waste Plastics for New Materials Production. Nat Rev Chem 2017, 1, 0046, doi:10.1038/s41570-017-0046.

4. Heller, M.C.; Mazor, M.H.; Keoleian, G.A. Plastics in the US: Toward a Material Flow Characterization of Production, Markets and End of Life. Environmental Research Letters 2020, 15, 94034, doi:10.1088/1748-9326/ab9e1e.

5. Kunwar, B.; Cheng, H.N.; Chandrashekaran, S.R.; Sharma, B.K. Plastics to Fuel: A Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2016, 54, 421–428, doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.015.

6. Celik, G.; Kennedy, R.M.; Hackler, R.A.; Ferrandon, M.; Tennakoon, A.; Patnaik, S.; Lapointe, A.M.; Ammal, S.C.; Heyden, A.; Perras, F.A.; et al. Upcycling Single-Use Polyethylene into High-Quality Liquid Products. ACS Cent Sci 2019, 5, 1795–1803, doi:10.1021/acscentsci.9b00722.

7. Ragaert, K.; Delva, L.; van Geem, K. Mechanical and Chemical Recycling of Solid Plastic Waste. Waste Management 2017, 69, 24–58, doi:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044.

8. Miandad, R.; Barakat, M.A.; Aburiazaiza, A.S.; Rehan, M.; Nizami, A.S. Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: A Review. Process Safety and Environmental Protection 2016, 102, 822–838, doi:https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022.

9. Hong, M.; Chen, E.Y.-X. Chemically Recyclable Polymers: A Circular Economy Approach to Sustainability. Green Chem. 2017, 19, 3692–3706, doi:10.1039/C7GC01496A.

OKSİTETRASİKLİN İÇEREN ATIK SUYUN HETEROJEN FOTO-FENTON BENZERİ BOZUNMASI

Ceren Orak [1,*] & Gülin Ersöz [2]

[1] Kimya Mühendisliği Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
crn.orak@gmail.com

Özet

Oksitetrasiklin yaygın olarak kullanılan bir antibiyotiktir. İnsanlar ve hayvanlar tarafından sınırlı olarak emilebilir, bu nedenle çeşitli su kaynaklarında farklı seviyelerde tespit edilebilir. Akarsularda bulunması insan ve çevre sağlığı açısından ciddi sorunlara yol açabileceği için arıtılması gerekmektedir. Bu çalışmada, simüle güneş ışığı altında demir katkılı g-C3N4 kullanılarak foto-Fenton benzeri oksidasyon yoluyla oksitetrasiklin giderimi sağlanmıştır. Bu kapsamda, önemli reaksiyon parametrelerinin (pH (3, 6, 9), katalizör miktarı (0-0,8 g/L), başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonu (HP, 0-20 mM)) oksitetrasiklin giderimine etkisi araştırılmış ve optimum reaksiyon koşullarının pH=6, 0,4 g/L katalizör miktarı ve HP'nin 10 mM olduğu bulunmuştur. Daha sonra, optimum reaksiyon koşullarında sıcaklık etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre 25, 35 ve 45 °C'de OTC'nin sırasıyla %51,1, %60,8 ve %76,7 bozunduğu belirlenmiştir. Yürütülen kinetik çalışma sonucunda gözlemlenen reaksiyonun, ikinci dereceden reaksiyon kinetik modelini takip ettiği belirlenmiştir. Ayrıca, gözlenen reaksiyonun reaksiyon kinetik hız sabitleri 25, 35 ve 45 °C için sırasıyla 0,0358, 0,068 ve 0,104 (mg/L/dak) ve aktivasyon enerjisinin 42.09 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Problem Durumu

Veterinerlik, tarım, su ürünleri yetiştiriciliği ve bahçecilikte antibiyotik olarak kullanılan oksitetrasiklin (OTC)'nin yaygın kullanımı nedeniyle, doğal yüzey suları (%90'a varan yüksek algılama frekansı ile 200 ppb'ye kadar) ve atık su arıtma akışları (0,061-23,6 ppb) gibi çeşitli su akışlarında kalıntısı tespit edilmiştir. Ayrıca hayvancılık ve sebze çiftliği topraklarında 2,98 mg/kg'a kadar tespit edilebilmektedir. OTC'nin akut toksisiteye sahiptir, bu nedenle ekosistemi ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Hayvanlar ve insanlar tarafından sınırlı emilimi nedeniyle boşaltım yoluyla çevreye atılabilir. Bu nedenle, çevredeki yaygın varlığı, insan ve çevre sağlığı üzerindeki zararlı etkileri, bu zararlı bileşiğin giderimi için çeşitli yolların arayışına yol açmıştır [1-3].

İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP), dirençli maddelerin biyolojik olarak parçalanabilir bileşiklere bozunması için alternatif bir yol sunar. Literatürde yer alan çalışmalar göz önüne alındığında heterojen sistemlerin organik bileşikleri parçalamak için oldukça verimli olduğu açıkça görülmektedir [1,4-6]. Grafitik karbon nitrür (CN), dar bant aralığı enerjisi (~2.7 eV) nedeniyle görünür ışığa duyarlı bir fotokatalizördür ve toksik olmaması, düşük maliyeti ve kimyasal kararlılığı gibi bazı öne çıkan özelliklere sahiptir. Bant aralığı ayarı, metal katkılama yoluyla elde edilebilir ve böylece

giderim verimliliği artabilir [7–10]. Bu nedenle, metal katkılı CN, güneş ışığı ışıması altında bozunmaya dirençli bileşiklerin giderimi için umut verici bir fotokatalizör olmasını sağlamıştır.

Bu çalışmada, güneş ışığı altında demir katkılı grafit karbon nitrür (%5 Fe içeren FeCN) varlığında OTC'nin giderimini sağlamak amaçlanmıştır. Bu kapsamda pH, katalizör miktarı ve başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonunun bozunma verimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Ayrıca kinetik çalışma yürütülmüştür.

Yöntem

Katalizör hazırlama: Metal katkılı grafitik karbon nitrür (Fe/g-C_3N_4) aşağıdaki prosedüre göre sentezlenmiştir. Ağırlıkça %5 Fe/g-C_3N_4 (5FeCN) içeren demiri sentezlemek için 20 g üre ve gerekli miktarda $FeCl_3$ bir potaya konularak azot atmosferli fırına konulmuştur. Daha sonra 30 dakikalık aralıklarla 550 °C'ye ısıtılmış ve ardından sıcaklık 3 saat bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve elde edilen katı ürün ultra saf su ile yıkanmıştır. Nihai tortu, süzme yoluyla toplanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur [11].

Karakterizasyon çalışması kapsamında SEM ve BET analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışma, güneş ışığı ışınlaması altında 10 ppm OTC çözeltisi (100 mL) kullanılarak 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, reaksiyon parametrelerinin -pH (3-9), katalizör miktarı (0-0,8 g/L) ve başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonu (0-20 mM)- etkisi incelenmiştir. Reaksiyon sırasında her on dakikada bir, sıvı numune alınmış ve bir spektrofotometre (Spectroquant® NOVA 400 spektrofotometre) ile analiz edilmiştir.

Oksitetrasiklin hidroklorürün sulu çözeltilerden giderimi, 275 nm'de bulunan karakteristik absorpsiyon bandındaki azalma ile belirlenmiştir. Absorpsiyon bandındaki azalma, fotokatalitik oksidasyon sırasında N-gruplarını içeren halkaların açıldığını göstermektedir.

Kinetik çalışma optimum reaksiyon koşullarında 25, 35 ve 45 °C'de gerçekleştirilmiş ve veriler birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetik modelleri ile analiz edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

g-C3N4 (CN) ve Fe (%5w.%) katkılı g-C_3N_4 (5Fe-CN) için SEM analizi yapılmış ve CN yoğun katmanlı bir yapı gösterirken, 5Fe- CN, CN'ye benzer levha benzeri bir yapı göstermiştir. Demir ilavesi CN'nin yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır. Literatürde benzer morfolojiler görüldüğü bildirilmiştir [12-14]. 5FeCN'nin BET yüzey alanı 3.01 m2/g olarak bulunmuştur. Böylece, 5FeCN'nin başarılı bir şekilde sentezlendiği sonucuna varılabilir.

Karakterizasyon çalışmasından sonra, güneş ışığı ışıması altında OTC giderimi için optimum reaksiyon koşullarını belirlemek için reaksiyon parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda ilk olarak 0 ile 0,8 g/L arasında değişen farklı 5FeCN miktarlarında katalizör miktarının etkisi araştırılmış ve 0,4 ve 0,8 g/L katalizör miktarları için hemen hemen aynı bozunma verimi elde edilmiştir. En yüksek bozunma

(%51,1) 0,4 g/L 5FeCN kullanılarak elde edilmiş ve bu nedenle optimum katalizör yüklemesi 0,4 g/L olarak seçilmiş ve daha sonra HP yokluğunda ve HP (5, 10 ve 20 mM) varlığında başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonunun (HP) etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre, en düşük verim (~%12) HP'nin yokluğunda elde edilirken, en yüksek verimlilik 10 mM HP kullanıldığında %51,1 olarak gözlendi. HP'nin (20 mM) fazla kullanımı süpürme etkisine neden olmuş ve bu nedenle giderim verimi düşmüştür. Sonuçlar dikkate alınarak optimum HP konsantrasyonu 10 mM olarak seçilmiştir. Son olarak, pH'ın etkisi pH 3, 6 ve 9'da incelenmiştir. pH=3 ve pH=6'da sırasıyla yaklaşık %41 ve %51,1 oranında bozunma sağlanmıştır. Ancak, pH=9'da OTC giderimi %21,7 olarak bulgulanmıştır. 5FeCN'nin zpc'si 7.2 olarak belirlenmiş ve dolayısıyla bu değerin altında daha yüksek bozunma verimi gözlenmiştir. Bu nedenle optimum pH değeri 6 olarak seçilmiştir.

Optimum reaksiyon koşulları (pH=6, katalizör miktarı=0,4 g/L ve HP=10 mM) belirlendikten sonra farklı reaksiyon sıcaklıklarında (25, 35 ve 45 °C) bir kinetik çalışma yürütülmüştür. Sonuçlara göre OTC giderimi sırasıyla %51,1, %60,8 ve %76,7 olarak 25, 35 ve 45 °C'de görülmüştür. Deneysel veriler birinci ve ikinci derece kinetik model ile incelenmiştir ve R2 değerleri göz önüne alınarak ikinci dereceden reaksiyon kinetik modeline iyi uyum göstermekte olduğu sonucuna varılmıştır. Doğrusallaştırılmış deneysel verileri incelendiğinde gözlenen reaksiyonun reaksiyon kinetik hız sabitleri 25, 35 ve 45 °C için sırasıyla 0,0358, 0,068 ve 0,104 (mg/L/dak) olarak bulunmuştur. Gözlenen reaksiyonun aktivasyon enerjisi ise 42.09 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Oksitetrasiklin, Metal katkılı grafitik karbon nitrür, Foto-Fenton-benzeri oksidasyon

Kaynakça

Y. Wang, J. Zhou, W. Bi, J. Qin, G. Wang, Z. Wang, P. Fu, F. Liu. J Clean Prod. 364 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132572

H. Wang, M. Zhang, X. He, T. Du, Y. Wang, Y. Li, T. Hao. Water Res. 160 (2019) 197–205. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.073.

P. Raizada, P. Shandilya, P. Singh, P. Thakur. Journal of Taibah University for Science. 11 (2017) 689–699. https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2016.06.004.

A. Saravanan, V.C. Deivayanai, P.S. Kumar, G. Rangasamy, R. v. Hemavathy, T. Harshana, N. Gayathri, K. Alagumalai. Chemosphere. 308 (2022) 136524. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524.

M. Priyadarshini, I. Das, M.M. Ghangrekar, L. Blaney. J Environ Manage. 316 (2022) 115295. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295.

B. Wang, Z. Song, L. Sun. Chemical Engineering Journal. 409 (2021). https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128136.

A. Sudhaik, P. Raizada, P. Shandilya, P. Singh. J Environ Chem Eng. 6 (2018) 3874–3883. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.039.

J. Jiang, S. Cao, C. Hu, C. Chen. Chinese Journal of Catalysis. 38 (2017) 1981–1989. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62936-X.

W. Treatment, A. Comparison, Semiconductors Application Forms and Doping Benefits to, (2022).

Q. Wang, Z. Fang, W. Zhang, D. Zhang. Advanced Fiber Materials. 4 (2022) 342–360. https://doi.org/10.1007/s42765-021-00122-7.

Z. Li, C. Kong, G. Lu. Journal of Physical Chemistry C. 120 (2016) 56–63. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09469.

İMMÜNOKROMATOGRAFİK KART TESTLERİNDE YENİLİKÇİ YÖNTEMLER- BİYO-ELEKTROSPREY

Gülsen Betül Aktaş

Genetik ve Biyomühendislik Istanbul Bilgi Üniversitesi
betul.aktas@bilgi.edu.tr

Özet

İnsanlığın en eski teknolojik başarılarından biri olan kâğıt, yüksek teknolojili algılama cihazlarında yapıtaşı olarak kullanılmaktadır. Kâğıt maddesinin yaygın bir şekilde bulunabilmesi, görece ucuz olması ve biyolojik olarak kolay parçalanabilir olmasından mütevellit hasta başı testlerinin geliştirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, önceden herhangi bir işlem yapmaya ihtiyaç duyulmaksızın doğrudan selüloz veya nitroselüloz kâğıt üzerine jet-baskı hatları yapabilen bir biyo-elektrosprey yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde, hasta başı testlerinde tespit molekülü olarak kullanılan biyomoleküller biyo-elektrosprey yöntemi ile kâğıt üzerine immobilize edilmiştir. Biyo-elektrosprey yönteminin avantajı kâğıt üzerine kullanılan diğer immobilize yöntemlerine nazaran eser miktarda biyomolekül kullanılarak tespit sağlayabilmesidir. Aynı zamanda biyo elektrosprey yöntemi ile yüzeye tutunan biyomoleküllerın hedef molekülleri tarafından erişebilirliği geliştirilerek tespit için gerekli olan hedef molekülü miktarında da iyileştirmeler yapılmıştır. Bu çalışma sonunda, kâğıt tabanlı hasta başı testlerinde İnsan Papilloma Virüsü (HPV) DNA hedefinin tespiti çalışmaları gerçekleştirilmiş ve düşük miktarlarda HPV virüsünün hızlı, ucuz ve kullanıcı dostu bir şekilde tespiti gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen hasta başı testleri farklı hedef moleküllerinin tespit çalışmalarında da kullanılabilmektedir.

Problem Durumu

Kâğıt tabanına hedef biyomoleküllerin farklı baskı teknolojiler kullanılarak etkin bir şekilde immobilize edilebilmektedir. Kâğıt, onlarca yıldır baskı endüstrisinde model platformu olarak kullanılmış ve yeni biyoteknolojik ürünlerde de baskı maddesi olarak kullanımda yerini almıştır. Kâğıt oldukça esnek, farklı şekillerde katlanabilen, düşük maliyetli ve yaygın bir şekilde bulunabilmektedir. Kâğıt maddesinin sahip olduğu tüm bu avantajlar sebebi ile kâğıt tabanlı biyosensörler üzerinde yoğun şekilde çalışmalar yapılmış, farklı hedef moleküllerin tespitinde kağıt tabanlı biyosensörler geliştirilmiş ve ileri teknoloji cihazlar kullanılarak yapılamayan ülkeler başta olmak üzere tüm dünyada yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Araştırmanın amacı, özellikle hastalık tespitinde ileri teknoloji cihazlara erişimi olmayan ülkeler başta olmak üzere, biyo-elektrosprey yöntemi kullanılarak yenilikçi kâğıt tabanlı hasta başı testleri geliştirilmesidir. Bu amaçla hedef moleküllerin tespiti için gerekli olan biyomolekül yapıların ön işleme gerek olmadan biyo-elektrosprey yöntemi kullanılarak kâğıt tabanlı biyosensör yüzeylerine immobilize edilme çalışmaları yürütülmüştür. Yenilikçi hasta başı testlerinin üretilmesi ve farklı hedef molekülerin tespitine olanak sağlayacak kâğıt tabanlı biyosensörlerin

geliştirilmesi ve üretilmesi başta az gelişmiş ülkeler olmak üzere tüm dünya çapında kullanılabilinecektir.

Yöntem

Bu çalışmada, biyo-elektrosprey yöntemi yenilikçi nitroselüloz kâğıt tabanlı immünokromatografik hasta başı testleri geliştirilmesi hedeflenmiştir. İmmünokromatografik kart testlerinde hedef molekülün tespitini gösteren test çizgisi ve testin çalışabilirliğini gösteren kontrol biyo-elektrosprey yöntemi ile oluşturulmuş ve oluşturulan çizgilerin çalışabilirliği test edilmiştir. Biyo-elektrosprey yöntemi sayesinde test ve kontrol çizgilerine immobilize edilmesi gereken biyomoleküller eser miktarlarda kullanılmış, immünokromatografik hasta başı testinin maliyeti düşürülmüştür. Bu yenilikçi yöntem sayesinde, immünokromatografik hasta başı testlerinin ulaşılabilirliği arttırılmış ve böylece birçok hastalığın erken dönemde tespitine olanak sağlanmıştır.

Bu çalışmaya özgü olarak, servisk kanserinin öncü sebeplerinden biri olan HPV 16 virüsünün geliştirilen immünokromatografik hasta başı testleri erken dönemde tespit çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Aktaş ve ark. 2017 çalışmasında geliştirildiği üzere, HPV 16 virüs DNA yapısı ilk olarak Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PCR) işlemine tabii tutularak ssDNA yapıları elde edilmiş ve HPV 16 virüsüne özgü ssDNA yapıları siyah kolorimetrik sinyal veren karbon nanoparçacıkları kullanılarak tespit edilmiştir. Tespit molekülü olarak kullanılan karbon nanoparçacıkları DNA yapılarına özgü bir şekilde bağlanan DNA bağlanma proteinleri ile modifiye edilmiş ve böylece HPV 16 virüsünün tespiti özgün ve hassas bir şekilde tespit edilebilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Biyo-elektrosprey yöntemi, biyolojik materyallerin (örneğin proteinler, DNA veya hücreler) mikroskobik boyutlu damlacıklar veya partiküller halinde kontrol edilebilir bir şekilde püskürtülmesini sağlayan bir tekniktir. Bu yöntem genellikle elektrosprey veya elektrospinning olarak bilinir, ancak biyolojik materyallerin kullanılması nedeniyle "biyo-elektrosprey" olarak adlandırılır. Bu çalışmada, biyo-elektrosprey yöntemi ile, nitrosellüloz kâğıt tabanlı üzerine immünokromatografik hasta başı testleri geliştirilmesi ve HPV 16 virüsünün tespit edilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple, hasta başı immünokromatografik testlerinde hedeflenen molekülün tespitini gösteren test çizgileri ve testin işlevselliğini gösteren kontrol çizgileri biyo-elektrosprey yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Biyo-elektrosprey yöntemi kullanarak biyomoleküllerin doğrudan nitroselüloz kâğıt üzerine deposit edilmesi üzerine çalışmaları yapılmış ve öncü sonuçlar elde edilmiştir. Bu yenilikçi biyo-elektrosprey yöntem sayesinde, immünokromatografik hasta başı testlerinde immobilize edilmesi gereken biyomoleküller eser miktarlarda kullanılarak maliyet düşürülmesi hedeflenmektedir. Bu yenilikçi yöntem ile immünokromatografik hasta başı testlerinin erişilebilirliğinin, klasik immünokromatografik hasta başı testlerine göre oldukça arttırması ve öylece immünokromatografik hasta başı testlerinin daha da yaygınlaşması beklenmektir. Bunun sonucunda ise dünya çapında kanser, diyabet, virüs ve bakteriyel enfeksiyonları gibi birçok farklı hastalığın erken dönemde tespitine olanak sağlanması beklenmektedir.

Bu çalışmada, nitrosellüloz kâğıt tabanlı üzerine immünokromatografik hasta başı testlerinde örnek olarak serviks kanserinin öncü sebeplerinden biri olan HPV 16 virüsünün tespit çalışmaları yürütülmüştür. HPV 16 virüsünün erken dönemde tespiti için immünokromatografik hasta başı testlerinin geliştirilmesi üzerinde yapılan çalışmalar, biyo-elektrosprey yönteminin çeşitli biyomoleküllerin deposit edilmesi adına kullanılabilineceğini ve böylece farklı hastalıkların tespitinde nitrosellüloz kâğıt tabanlı üzerine immünokromatografik hasta başı testleri geliştirilebileceğini göstermiştir. Biyo-elektrosprey yönteminin ile ELISA (Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay), SPR (Surface Plasmon Resonance, yüzey plazmon rezonans), grafen, altın, karbon gibi farklı biyosensör yüzeylerinde de kullanılabilmesi hedeflenmektedir. Geliştirilen biyo-elektrosprey yönteminin sadece biyosensör yüzeylerinin oluşturulmasında değil, ayrıca doku mühendisliği, ilaç salınım sistemleri, gibi biyoteknolojinin farklı alanlarında da kullanılması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: EHD jetting, bioprinting, DNA binding proteins, co-flow, biosensors.

Kaynakça

Aktas, G.B., Skouridou, V., and Masip, L. (2017). Nucleic acid sensing with enzyme-DNA binding protein conjugates cascade and simple DNA nanostructures. Anal. Bioanal. Chem., 409(14):3623–3632. https://doi.org/10.1007/s00216-017-0304-z

Carrilho, E., Martinez, A. W., & Whitesides, G. M. (2009). Understanding wax printing: A simple micropatterning process for paper-based microfluidics. Analytical Chemistry, 81(16), 7091–7095. https://doi.org/10.1021/ac901071p

Gonzalez-Macia, L., Morrin, A., Smyth, M. R., & Killard, A. J. (2010). Advanced printing and deposition methodologies for the fabrication of biosensors and biodevices. Analyst, 135(5), 845–867. https://doi.org/10.1039/b916888e

He, G., Zheng, G., Zheng, J., Lin, Y., Wei, J., Liu, H., Sun, D. (2013). Micro/nano structure written via sheath gas assisted EHD jet. 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, IEEE NEMS 2013, 1, 625–628. https://doi.org/10.1109/NEMS.2013.6559807

Jayasinghe, S. N., & Townsend-Nicholson, A. (2006). Stable electric-field driven cone-jetting of concentrated biosuspensions. Lab on a Chip, 6(8), 1086–1090. https://doi.org/10.1039/b606508m

Kalodimos, C.G., Folkers, G.E., Boelens, R., and Kaptein, R. (2001). Strong DNA binding by covalently linked dimeric Lac headpiece: Evidence for the crucial role of the hinge helices. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 98(11):6039–6044.

KARBON NANOTÜP/ORGANİK KAPLAMA SİSTEMLERİNDE ÇOKLU BİLEŞEN ÇÖZÜNÜRLÜK PARAMETRELERİNİN ÖNEMİ

Necati Güdümcüoğlu [1] & Seçil Ünlütürk [2,*]

[1] Kimya Kansai Altan Boya Sanayi Tic A.Ş.
[2] Fizikokimya Kansai Altan Boya Sanayi Tic. A.Ş.
secil.unluturk@kansaialtan.com.tr

Özet

Karbon nanotüpler sahip oldukları yüksek en-boy oranları, yapısal ve elektriksel özellikleri sebebi ile özellikle otomotiv sektöründe organik kaplamalara katkılandırılmak üzere kullanılmaktadır. Sağlamış oldukları iletkenlik özelliklerinin yanı sıra, içine katıldıkları organik kaplamaların mekanik dayanımını da arttırdıkları bilinmektedir. Sağlamış oldukları bu avantajlar organik reçine ve çözücü içerisindeki dağılımlarının kalitesi ile doğrudan ilişkilidir. Homojen bir karışımın elde edilebilmesi için organik reçine, çözücü ve karbon nanotüplerin ayrı ayrı çözünürlük ve dispersiyon parametrelerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada teorik ve deneysel olarak malzemelerin Hansen Çözünürlük Parametreleri olan dispersiyon kuvvetleri, polar kuvvetler ve hidrojen bağı kuvvetleri belirlenecek, malzemelerin çözünürlük uzayındaki yerleri tespit edilecektir. Sonuç olarak iki malzeme arasındaki etkileşimler göz önüne alınarak, malzemelerin çözünürlük uzayındaki çakışma noktaları değerlendirilecek ve en uygun çözücü belirlenmiş olacaktır. Yapılan çalışma sonunda deneysel açıdan zaman kazancının yanı sıra, kimyasal ve iş gücü açısından da bakıldığında maddi kazanımların eldesi hedeflenmektedir. Çalışmanın başarılı eldesi ile oluşturulabilecek çözücü, katkı ve organik reçine veri tabanı sayesinde benzer çalışmalar birçok farklı sektör içinde uygulanabilecektir.

Problem Durumu

Günümüzde otomotiv sektöründe nanomalzemeler oldukça sık kullanılmaktadır [1]. Bunlar arasında karbon tabanlı olanlar çevre dostu olmaları, kolay elde edilebilirlikleri ve birçok yapısal formda bulunabilmeleri sebebi ile tercih edilmektedirler. Karbon nanotüpler (CNT) uzun en-boy oranlarının ve yapısal özelliklerinin da avantajı ile özellikle iletkenlik [2] katkıları sebebi ile otomotiv sektöründe potansiyel malzemeler arasındadır. İletkenliğin yanı sıra organik kaplamalarda kullanımı filmin mekanik dayanımını iyileştirebilmektedir [3]. Çapları nano, uzunlukları ise mikro boyutlarda olabilen bu malzemelerin farklı organik reçineler içerisinde dağılımı, beklenen etkilerin eldesi açısından oldukça kritiktir [4]. Reçine içinde dağılımın yeterince iyi olmaması, aglomerasyonların görülmesi gibi istenmeyen durumlar filmden beklenen mekanik dayanım, iletkenlik gibi avantajları azaltmakla beraber, morfolojik açıdan da ilave yüzey sorunlarına sebep olabilmektedir. Çözünürlük sorununun çözülebilmesi için farklı sentez yöntemleri kullanılabileceği gibi, farklı fonksiyonel gruplar içeren kimyasallar ile yüzey modifikasyonları uygulamak da seçenekler arasındadır. Fakat bu seçenekler hem ilave maliyetler getirmekte hem de zamansal kayıplara sebep olmaktadır. Üretim açısından bakıldığında

bu eksiler iş gücü ve mali açıdan oldukça kritik olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca bu tarz işlemler her reçine ve katkı farklılaşmasında yeni yöntemler ve karakterizasyonlar gerektirecektir.

Yöntem

Karbon nanotüplerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin karakterizasyonu için literatürde birçok yöntem bulunmaktadır. Işık ve elektron mikroskopları ile karbon nanotüplerin ortam içerisindeki yapısal durumu belirlenebildiği gibi, Raman ve soğurma (UV-NIR) spektrometreleri de yapısal karakterizasyon için kullanılan önemli tekniklerdendir [5]. Karbon nanotüplerin farklı organik reçineler içerisinde dağılımlarının araştırılacağı bu çalışma da hem teorik hem de deneysel çalışmalara yer verilecektir. Teorik çalışmada dağılımın gerçekleşeceği organik yapının monomer çeşit ve oranları göz önüne alınarak Hansen Çözünürlük Parametreleri değerlendirilecektir [6, 7]. Bu hesaplama için HSPiP programı kullanılacaktır. Bu yöntemde malzemelerin toplam kohezif enerjileri, dispersiyon kuvvetleri, polar kuvvetler ve hidrojen bağı olmak üzere üç ayrı kısımda değerlendirilmektedir. Bu üç kuvvetin vektörel toplamı ile malzemenin çözünürlük parametreleri çözünürlük uzayında bir nokta olarak işaretlenebilmektedir. Çalışmanın deneysel aşamasında ise karbon nanotüpler belirlenmiş bir çözücü listesi içinde nicel ve/veya nitel olarak değerlendirilip HSPiP programında skorlanacaktır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen karbon nanotüp ve organik reçine HSP değerlerinin kesişim noktasının bulunması, her iki malzemeyi de en iyi şekilde çözen çözücünün bulunabilmesini sağlayacaktır. Bu çözücü ile yapılan deneysel çalışmaların hem görsel hem de ölçümsel tekniklerle desteklenmesi hedeflenmektedir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Karbon nanotüplerin seçilen organik reçine içerisinde dağılımının hem deneysel hem teorik açıdan değerlendirilmesi sonucunda potansiyel bir uygulama için en uygun çözücünün seçimi gerçekleşmiş olacaktır. Bu çalışmadan beklenen ilk sonuç HSPiP yazılımında oluşturulan çözünürlük uzayında iki malzemenin kesişim noktasına denk gelen HSP parametrelerinin örtüştüğü çözücünün kullanılması ile her iki malzemenin de mükemmele yakın çözünme/dağılım sergilemesidir. Bu sayede homojen bir şekilde dağılmış karışım elde edilebilmiş olacaktır. Benzer şekilde karışımın zamana bağlı çökme, aglomerasyon gibi sonuçlar gösterme olasılığı da düşürülmüş olacaktır. Organik reçine ve HSPiP solvent listesi özellikle Otomotiv sektöründeki hedef kullanım alanlarına göre seçilecektir. Buradaki hedef ise, çalışmadan beklenen sonuçlar içerisinde çıktıların özellikle otomotiv sektöründe üretime dayalı bir sürecin ilk adımının atılması olacaktır. Sonuçların başarılı şekilde eldesi sonuçlandığında benzer çalışmaların farklı organik reçineler ve farklı katkılar ile de genişletilebileceğini göstermiş olacaktır. Bu durum en geniş pencereden bakıldığında düşük maliyetler ile, kısa sürede verimli sonuçların alınmasını sağlayacaktır. Çünkü bu çalışmada beklenen sonuçlardan en önemlisi, laboratuvar işini azaltıp hem malzeme hem de personel masrafları minimum seviyeye indirilmiş olacak, zaman dostu verimli sonuçların eldesi olacaktır. Maddi ve zamansal kazançlar özellikle sektörlerde üretim aşamasında doğru malzemenin/çözücünün seçimi konusunda çok kritik olacaktır. Bu önemli sonuçlara ulaşılması için öncesinde yapılan kabullenmeler birkaç sefer gerçekleştirilmesi gereken deneysel süreçler ve teorik çalışmalar bazında olacaktır. Sonrasında ise Hansen Çözünürlük Parametreleri verileri

kullanılarak veri kütüphaneleri oluşturulabilecektir. Bu aşamada belirtilmesi ve deneysel kısımda üzerinde durulması gereken en önemli nokta seçilen çözücü listesinin uygun ve sayı açısından olabildiğince fazla tutulması gerekliliğidir. Unutulmamalıdır ki, çalışmanın en önemli sonuçlarının anlamlı eldesi yazılıma girilen verilerin sağlayabildiği limittedir.

Anahtar Kelimeler: Karbon Nanotüp, Hansen Çözünürlük Parametreleri

Kaynakça

1. Shafique, M. and X. Luo, Nanotechnology in Transportation Vehicles: An Overview of Its Applications, Environmental, Health and Safety Concerns. Materials (Basel), 12 (2019) 10.3390/ma12152493

2. Seo, M.-K. and S.-J. Park, Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites. Chemical Physics Letters, 395 (2004) 44-48. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.07.047

3. Nguyen-Tran, H.-D., et al., Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Carbon Fiber-Reinforced Polyamide-6/Polypropylene Composites for Lightweight Automotive Parts. Materials, 11 (2018) 429.

4. Pramanik, C., et al., Carbon Nanotube Dispersion in Solvents and Polymer Solutions: Mechanisms, Assembly, and Preferences. ACS Nano, 11 (2017) 12805-12816. 10.1021/acsnano.7b07684

5. Belin, T. and F. Epron, Characterization methods of carbon nanotubes: a review. Materials Science and Engineering: B, 119 (2005) 105-118. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046

6. Detriche, S., et al., Application of the Hansen solubility Parameters theory to carbon nanotubes. J Nanosci Nanotechnol, 8 (2008) 6082-92. 10.1166/jnn.2008.sw16

7. Hansen, C.M., The Universality of the Solubility Parameter. Product R&D, 8 (1969) 2-11. 10.1021/i360029a002

KARİDES VE YENGEÇ KABUKLARINDAN SENTEZLENEN KİTOSANIN ÇEŞİTLİ TOKSİK METAL İYONLARININ ADSORPSİYON PERFORMANSI

Etkinnur Çelik, Zehra Özden Özyalçın & Azmi Seyhun Kıpçak*

Kimya Mühendisliği Yıldız Teknik Üniversitesi
skipcak@yildiz.edu.tr

Özet

Çevre kirliliğinin temel unsurlarından olan toksik metal iyonlarının giderimi için en yaygın kullanılan yöntemlerden biri adsorpsiyondur. Bu çalışmada, karides ve yengeç kabuklarından sentezlenen kitosanın su ortamındaki kadmiyum (Cd), nikel (Ni) ve titanyum (Ti) metal iyonlarını adsorplama davranışı incelenmiştir. Karides ve yengeç kabukları, -18 ve 60+ mesh aralığında üç farklı boyuta indirilerek 80 °C'de protein, mineral ve asetil gruplarının giderildiği üç temel adımda kitosan sentezi gerçekleştirilmiştir. Her adım için ağırlık bazlı verim hesapları yapılmıştır. 20 ppm metal iyonu içeren suda, 0-3 saat aralığında gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemleri için sentezlenen kitosan örnekleri kullanılmış ve farklı metal iyonları, parçacık boyutları ve işlem süreleri için paralel sistemler tasarlanmıştır. Adsorpsiyon sonrası çözeltiler süzülerek ICP-OES analizi ile incelenmiştir. Analizler doğrultusunda en yüksek adsorpsiyon performansının 3 saat karıştırma süresi, 60+ mesh ve yengeç kaynaklı numuneler ile sağlandığı gözlenmiştir. Cd ve Ti iyon konsantrasyonun tespit edilemeyen (T.E.) seviyelere düştüğü bulunmuştur. Süzüntü metal konsantrasyonları sırasıyla Cd, Ni ve Ti metalleri için karides kaynaklı kitosan ile 18,79 – 13,26, 19,03 – 17,08 ve 1,20 – 0,15 ppm bulunurken yengeç kaynaklı kitosan ile 2,12 – T.E., 0,16 – 0.063 ve 1,37 – T.E. ppm olarak tespit edilmiştir.

Problem Durumu

Dünya nüfusu her geçen gün hızla artmaktadır ve bu artış doğal kaynakları hızla tüketen endüstrileşmeyi de beraberinde getirmiştir. Gelişen teknolojiler sayesinde ihtiyaçların karşılanması mümkün olsa da, ekosistem bileşenleri olumsuz yönde etkilenmektedir. Hava, toprak, su ve gürültü kirliliği gibi çevresel sorunlar, insan sağlığına da ciddi bir şekilde zarar vermektedir [1]. Özellikle endüstriyel atık suların toksik metal iyonları ile doğal içeriklerinin yok olması, çevre sorunlarının başında gelmektedir. Bu toksik metal iyonları su ve topraktan canlı organizmalara geçerek biyolojik bozunma ile zararsız hale getirilememektedir. Demir, nikel, kadmiyum, bakır, cıva, arsenik, kurşun, baryum, titanyum gibi birçok toksik metal iyonu belirli dozlar üzerinde canlı organizmalarda yapısal ve işlevsel bozulmalara sebep olmaktadır [2]. Bu nedenle, ağır metallerin su ve endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması bir gereklilik haline gelmiştir. Geliştirilen birçok arıtma yöntemi arasında adsorpsiyon, düşük maliyeti ve kolay uygulanabilirliği ile popüler bir uygulama konumundadır. Adsorpsiyonun sulardan kirleticileri uzaklaştırmada etkin bir giderme yöntemi olması yanında, kullanılan adsorbanın ucuz, çevre dostu ve kolay bulunabilir olması da yöntemin sürdürülebilirliğini desteklemektedir [4]. Kitosan, yaygın olarak kabuklu deniz canlılarının kabuklarından sentezlenen biyobozunur ve antimikrobiyel özellikte bir

biyopolimerdir. Kolay ve bol bulunması, toksik olmaması, doğal yollarla elde edilebilmesi, düşük alerjen ve yüksek kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması nedeniyle, kitosan su ortamından kirleticilerin gideriminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [5, 6]. Bilimsel çalışmaların büyük çoğunluğu endüstriyel kitosan ile toksik metal iyonları giderim uygulamaları içermektedir. Bu alanda sentez parametrelerinin metal iyonların adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin incelenmesi ve metal iyonu bazında su arıtım performansının geliştirilmesinde literatürün geliştirilmesi gerekliliği gözlenmektedir.

Yöntem

Karides ve yengeç kabukları balık pazarından temin edilmiş, et, zar ve doku parçalarından arındırıldıktan sonra saf su ile yıkanarak etüvde kurutulmuştur. Sonra endüstriyel öğütücü yardımı ile +60, -60+40 ve -40+18 mesh boyut aralıklarına öğütülmüştür. Kabuklar yapılarındaki protein ve diğer organik maddelerin giderimi için %2'lik NaOH çözeltisi ile 1:10 (g:mL) oranında muamele edilmiştir. İşlem 80 °C'de 2 saat süre ile 500 rpm'de karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karışım süzülerek kabuklar saf su ile yıkanmıştır. Gece boyu kurutulan deproteinize %2'lik HCl çözeltisi ile 1:10 (g:mL) oranında muamele edilmiştir. İşlem 80 °C'de 2 saat süre ile 500 rpm'de karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada elde edilen kabuklar kitin olarak adlandırılmıştır. Karışım süzülerek etüvde kurutulan kitin numuneleri asetil grupların giderimi için %30'luk NaOH çözeltisi ile 1:10 (g:mL) oranında 80 °C'de 2 saat süre muamele edilmiştir. Daha sonra karışım süzülerek elde edilmiş olan kitosan numuneleri saf su ile yıkanmıştır. Tüm kitin ve kitosan numuneleri FT-IR analizleri ile test edilerek kimyasal yapıların uygunluğu incelenmiştir. 0,1 gram kitosan 20 pmm metal iyonu içeren 50 mL çözeltiler ile karıştırılarak adsorpsiyon işlemi da sıcaklığında ve 500 rpm hızda başlatılmıştır. Karıştırma süreleri 1, 2 ve 3 saat olarak belirlenmiştir. Süre sonunda karışım süzülerek kitosan parçacıklarından ayrıştırılmış ve ICP-OES analizleri için amber şişelere doldurulmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmanın ilk basamağı olan kitosan sentezinde her aşama için kaydedilen ağırlık kayıpları yüzdesel olarak kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama sonucunda, karides kabuklarının ortalama %62,6, yengeç kabuklarının ise %49,4 madde kaybı yaşadığı gözlenmiştir. Bu fark basit olarak karides ve yengeç kabuklarından giderilmesi amaçlanan protein, mineral ve asetil gruplarınca içeriklerinin farklı oluşundan kaynaklanmaktadır. Bunun yanında, karides kabuklarının düşük yoğunlukları ve fiziksel yapıları gereği kimyasal işlemlere daha iyi cevap verdiği şeklinde de yorumlanabilir. Çalışmanın ikinci aşaması olan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler, yengeç bazlı kitosan numunelerinin karides bazlı kitosana kıyasla her üç metal iyonu ve boyut için de daha fazla metal iyonu adsorpladığını göstermiştir. Ayrıca işlem süresinin genel olarak adsorpsiyonu arttırıcı etkide olduğu ancak metal iyonlarının büyük oranda ilk 1 saat içerisinde giderildiği belirlenmiştir. Parçacık boyutlarının da süre parametresinde olduğu gibi adsorpsiyon miktarları üzerinde keskin sonuçlar doğurmadığı ancak en küçük boyut olan 60+ mesh numunelerin daha fazla metal iyonu adsorpladığı görülmüştür. Kaynak hammaddeler incelendiğinde yengeç bazlı numunelerin özellikle Cd ve Ti metal iyonlarını adsorplama konusunda oldukça yüksek performans gösterdiği ve 20 ppm olan başlangıç metal konsantrasyonunu tespit edilemeyen (T.E.) seviyelere kadar indirdiği görülmüştür. Son metal konsantarsyonları Cd, Ni ve

Ti metalleri için sırasıyla 2,12 – T.E., 0,16 – 0,06 ve 1,37 – T.E. olarak bulunmuştur. Karides bazlı numunelerin ise Ti iyonları ile (1,20 – 0,15 ppm) oldukça başarılı sonuçlar verirken Cd ve Ni iyonları ile (18,79 – 13,26 ve 19,03 – 17,08) yeterli adsorpsiyonu sağlayamadığı görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda, Cd, Ni ve Ti metal iyonlarının sulu ortamlardan giderimi için yengeç kabuklarından üretilmiş kitosanın ve Ti metali özelinde karides kabuklarından üretilen kitosanın başarılı birer adsorban alternatifi olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, kadmiyum, nikel, su arıtma, titanyum

Kaynakça

[1] Fuller, R., Landrigan, P. J., Balakrishnan, K., Bathan, G., Bose-O'Reilly, S., Brauer, M., ... & Yan, C.(2022). Pollution and health: a progress update. The Lancet Planetary Health.

[2] Kim, J. J., Kim, Y. S., & Kumar, V.(2019). Heavy metal toxicity: An update of chelating therapeutic strategies. Journal of Trace elements in Medicine and Biology, 54,226-231.

[3] Engwa, G. A., Ferdinand, P. U., Nwalo, F. N., & Unachukwu, M. N.(2019). Mechanism and health effects of heavy metal toxicity in humans. Poisoning in the modern world-new tricks for an old dog, 10,70-90.

[4] Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., ... & Show, P. L.(2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. Journal of Cleaner Production,296,126589.

[5] Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., & Yu, G.(2019). Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review. Separation and Purification Technology, 224,373-387.

[6] Omer, A. M., Dey, R., Eltaweil, A. S., Abd El-Monaem, E. M., & Ziora, Z. M.(2022). Insights into recent advances of chitosan-based adsorbents for sustainable removal of heavy metals and anions. Arabian Journal of Chemistry, 15(2),103543.

ALTIN ÇİLEK MEYVESİNİN KURUTULMASINDA ULTRASONİK ÖN İŞLEMLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Zeyd Emin Taşçı & Ekin Kıpçak*

Kimya Mühendisliği Yıldız Teknik Üniversitesi
eyildir@yildiz.edu.tr

Özet

Altın çilek (*Physalis peruviana*), ya da bir diğer adıyla güvey feneri, genellikle Güney Amerika'da yetiştirilen egzotik bir meyvedir. Önemli besleyici ve fonksiyonel özellikleri nedeniyle, tüm dünyada giderek daha fazla ilgi görmekte olan bir meyve haline gelmiştir. Bu çalışmada altın çilek meyvesinin etüvde ve vakum etüvünde, 30 s ve 60 s ultrasonik ön işlemlere tabi tutularak kurutulması incelenmiş ve elde edilen bulgular, herhangi bir ön işlem yapılmadan gerçekleştirilen kurutma deney sonuçları ile kıyaslanmıştır. Gerek ultrasonik ön işlemli, gerek ön işlemsiz deneyler 60°C, 70°C ve 80°C olmak üzere üç ayrı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Kurutma kinetik parametreleri olan etkin nem yayılım katsayısı (Deff) ve aktivasyon enerjisinin (Ea), ultrasonik ön işlem uygulaması ile nasıl değiştiği incelenmiştir. Ayrıca literatürde bulunan on iki modelleme denklemi ile kurutma verilerinin matematiksel modellemesi yapılmıştır. Deneyler sonucunda, altın çilek meyvesinin etüv ve vakum etüvündeki kurutma süresinin kısaltılmasında en etkili parametrelerin sıcaklık ve vakum kullanımı olduğu görülmüştür. Ultrasonik ön işlemlerin kurutma süresini arttıran bir etkisi olduğu; ön işlem süresinin kurutma süresinde belirgin bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Problem Durumu

Altın çilek (*Physalis peruviana*), genellikle Güney Amerika'da yetiştirilen egzotik bir meyvedir. Kabuğu sarı renkli olup, olumsuz iklim koşullarına ve çeşitli hayvanlara karşı koruyucu bir kalkan görevi gören, kaliks adlı parşömen görünümlü taç yapraklar ile de korunmaktadır [1-3]. Altın çilek, içerdiği besin değeri yüksek biyoaktif bileşenler nedeniyle, özellikle son yıllarda gitgide dikkat çekmeye başlamıştır. İçeriğinde önemli miktarda A, C, K Vitaminleri, B Vitamini kompleksleri, askorbik asit, mineraller, lifler, polifenoller ve karotenoidler bulunmaktadır [4, 5]. Antienfeksiyonel ve diüretik bir meyve olması nedeniyle, tıp alanında çeşitli hastalıkların tedavisi için tercih edilmektedir [1]. Çeşitli kaynaklarda altın çileğin kanser, hipertansiyon, diyabet, astım, ülser, hepatit, dermatit, sıtma ve romatizmal hastalıkların tedavisinde kullanıldığı bildirilmektedir [6].

Sahip olduğu tüm bu besleyici ve fonksiyonel özellikleri sayesinde altın çilek, gıda endüstrisinde gün geçtikçe ilgi çeken bir meyve haline gelmiştir. Bununla birlikte, altın çileğin çabuk bozulan bir meyve olması, istenen yaygınlıkta ticarileşmesini ve tüketimini engellemektedir. Bu durum, altın çileğin kapsamlı bir şekilde korunmasını sağlayacak etkili yöntemlerin incelenmesini gerektirmektedir. Bu yöntemlerden en önemlisi kurutmadır. Gıdalarda kurutmanın temel amacı, mikroorganizmaların faaliyetlerini engellemek için gıdaların nem içeriklerini düşürülmesi, gıdaların bu şekilde muhafaza

edilmesi ve raf ömürlerinin uzatılmasıdır. Kurutma sonrasında, gıdanın nakliye ve muhafazası için soğutma sistemlerinin kullanılması gerekli olmadığından, nakliye ve depolama maliyetleri azalmaktadır. Meyvelerin kurutulması için kullanılan geleneksel yöntemler arasında en kolay uygulamalı olanı etüvde kurutmadır. Ayrıca etüvde kurutma, diğer geleneksel kurutma yöntemlerine göre daha hijyenik, homojen ve hızlı kuruma sağlar. Literatürdeki bazı çalışmalarda, etüvde gerçekleştirilen kurutma işlemleri çeşitli ön işlemler veya vakum kullanımı ile de desteklenmektedir. Vakum kullanımı meyveleri oksidasyona karşı korurken, aynı zamanda besin değerlerini, dokusunu, tadını ve rengini muhafaza etmesini sağlamaktadır [7, 8]. Çeşitli fiziksel veya kimyasal ön işlemler ise, genellikle kurutma süresinin kısaltılması ve meyvede oksidasyonun önlenmesi maksadıyla kullanılmaktadır. Ancak günümüze dek altın çileğin ultrasonik ön işlemler kullanılarak etüv ve vakum etüvünde kurutulmasının incelenmesine yönelik herhangi bir çalışma yapılmamıştır.

Yöntem

Deneylerde kullanılan altın çilekler, İstanbul'daki yerel bir marketten temin edilmiştir. Deney sırasında benzer boyda olan altın çilekler tercih edilmiş; yaklaşık iki ya da üç altın çileğe tekabül eden 10 g numune ortadan ikiye kesilerek kurumaları sağlanmıştır. Kurutma öncesinde altın çileklerin ilk nem içeriği, 105°C'de bir KH-45 sıcak hava kurutma fırınında (Kenton, Guangzhou, Çin) iki saat boyunca kurumaları sağlanarak belirlenmiştir. Etüvde gerçekleştirilen kurutma deneylerinde Nüve EV-018 model bir etüv (Nüve, Ankara, Türkiye) kullanılmıştır. Vakumlu etüvde gerçekleştirilen kurutma deneylerinde ise aynı etüv KNF N022AN.18 model vakum pompası (KNF, Freiburg, Almanya) ile birlikte kullanılmıştır. Kurutma sırasında etüv içindeki basınç 0.3 atm olarak ölçülmüştür. Numuneler 15 dakika aralıklarla, etüve bağlı basınç valfi açılıp etüv içi basınç oda basıncı ile dengeye geldikten sonra tartılmıştır. Numune tartımları için Radwag AS 220.R2 dijital tartı (Radwag, Radom, Polonya) kullanılmıştır. Altın çilek numunelerinin ağırlıkları, nem içeriğinin yaklaşık %5'ine düştüğü anda kurutma işlemi sona erdirilmiştir. Deneyler iki kere tekrarlanmış ve nihai sonuçlar olarak ortalamaları alınmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Etüvde yapılan kurutma deneylerinde 60°C'de ön işlemsiz olarak 480 dakika süren kuruma süresi, 30 s ultrasonik ön işlem ile 750 dakikaya, 60 s ultrasonik ön işlem ile 810 dakikaya artmıştır. 70°C'de ön işlemsiz olarak 300 dakika süren kuruma süresi, 30 s ultrasonik ön işlem ile 465 dakikaya, 60 s ultrasonik ön işlem ile 525 dakikaya yükselmiştir. 80°C'de ön işlemsiz olarak 285 dakika süren kuruma süresi, 30 s ultrasonik ön işlem ile 315 dakikaya, 60 s ultrasonik ön işlem ile 330 dakikaya artmıştır. Ön işlemsiz deneylerin aktivasyon enerjisi 32.806 kJ/mol, Deff değerleri ise 1.12*10-9 – 2.1*10-9 m^2/s olarak hesaplanmıştır. 30 s ultrasonik ön işlemli deneylerin aktivasyon enerjisi 28.432 kJ/mol, Deff değerleri ise 8.02*10-10 – 1.44*10-9 m^2/s olarak hesaplanmıştır. 60 s ultrasonik ön işlemli deneyler için ise aktivasyon enerjisi 21.029 kJ/mol, Deff değerleri ise 7.73*10-10 – 1.19*10-9 m^2/s olarak hesaplanmıştır.

Vakum etüvünde yapılan deneyler incelendiğinde ise, vakum kullanımının kuruma sürelerini önemli ölçüde kısalttığı; ancak ultrasonik ön işlemlerin etüv deneylerine benzer bir etkisi olduğu görülmektedir.

Vakum etüvünde yapılan kurutma deneylerinde 60°C'de ön işlemsiz olarak 435 dakika süren kuruma süresi, hem 30 s hem de 60 s ultrasonik ön işlem ile 480 dakikaya artmıştır. 70°C'de ön işlemsiz olarak 285 dakika süren kuruma süresi, 30 s ultrasonik ön işlem ile 300 dakikaya, 60 s ultrasonik ön işlem ile 315 dakikaya yükselmiştir. 80°C'de ön işlemsiz olarak 210 dakika süren kuruma süresi, 30 s ultrasonik ön işlem ile 225 dakikaya, 60 s ultrasonik ön işlem ile 255 dakikaya artmıştır. Ön işlemsiz deneylerin aktivasyon enerjisi 49.630 kJ/mol, Deff değerleri ise 1.27*10-9 – 3.50*10-9 m²/s olarak hesaplanmıştır. 30 s ultrasonik ön işlemli deneylerin aktivasyon enerjisi 48.549 kJ/mol, Deff değerleri ise 1.17*10-9 – 3.15*10-9 m²/s olarak hesaplanmıştır. 60 s ultrasonik ön işlemli deneyler için ise aktivasyon enerjisi 33.695 kJ/mol, Deff değerleri ise 9.52*10-10 – 1.89*10-9 m²/s olarak hesaplanmıştır.

Bunun yanında elde edilen veriler, Statistica programı kullanılarak literatürdeki çeşitli kurutma modelleriyle karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda, etüv için Alibas ve Midilli; vakum etüvü için ise Alibas ve Aghbaslo et al. modellerinin en yakın sonuçları verdiği görülmektedir. Sonuç olarak ultrasonik ön işlem sırasında numunenin içine daha fazla su girdiği için kurutma sürelerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında kurutma süresinin kısaltılmasındaki en etkili parametrelerin sıcaklık ve vakum kullanımı olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Altın Çilek, Etüv, Kurutma, Ultrasonik, Vakum

Kaynakça

[1] K. Bravo, E. Osorio E, Characterization of polyphenol oxidase from cape gooseberry (Physalis peruviana L.) fruit, Food Chem. 197 (2016) 185-190. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.126.

[2] J. Lopez, A. Vega-Galvez, M.J. Torres, R. Lemus-Mondaca, I. Quispe-Fuentes, K. Di Scala, Effect of dehydration temperature on physico-chemical properties and antioxidant capacity of goldenberry (Physalis peruviana L.), Chil. J. Agric. Res. 73(3) (2013) 293-300. http://dx.doi.org/10.4067/S0718-58392013000300013.

[3] A. Nawirska-Olszanska, B. Stepien, A. Biesiada, J. Kolniak-Ostek, M. Oziemblowski, Rheological, chemical and physical characteristics of golden berry (Physalis peruviana L.) after convective and microwave drying, Foods. 6 (2017) 60. https://doi.org/10.3390/foods6080060.

[4] J.R.J. Junqueira, J.L.G. Correa, H.M. de Oliveira, R.I.S. Avelar, L.A.S. Pio, Convective drying of cape gooseberry fruits: Effect of pretreatments on kinetics and quality parameters, LWT Food Sci. Technol. 82 (2017) 404-410. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.04.072.

[5] L. Puente, A. Vega-Galvez, I. Fuentes, K. Stucken, A. Rodriguez, A. Pasten, Effects of drying methods on the characterization of fatty acids, bioactive compounds and antioxidant capacity in a thin layer of physalis (Physalis peruviana L.) pulp, J. Food Sci. Technol. 58(4) (2021) 1470-1479. https://doi.org/10.1007/s13197-020-04659-0.

[6] M.F. Ramadan, Bioactive phytochemicals, nutritional value, and functional properties of cape gooseberry (Physalis peruviana): An overview. Food Res. Int. 44 (2011) 1830-1836. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.12.042.

[7] A. Calín-Sánchez, A. Figiel, A. Wojdylo, M. Szaryez, A.A. Carbonell-Barrachina, Drying of garlic slices using convective pre-drying and vacuum-microwave finishing drying, Food Bioprocess Technol. 7 (2014) 398-408. https://doi.org/10.1007/s11947-013-1062-3.

[8] A. Kaleta, K. Górnicki, Some remarks on evaluation of drying models of red beet particles, Energy Convers. Manage. 51(12) (2010) 2967-2978. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.040.

DİURON'UN FOTOKATALİTİK BOZUNMA KOŞULLARININ Z-ŞEMASI Ag/AgCl@MIL88A/G-C_3N_4 FOTOKATALİZÖRÜ ÜZERİNDE OPTİMİZASYONU

Didem Akgün & Meral Dükkancı*

Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
meral.dukkanci@ege.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, bir dizi g-C3N4 destekli Ag/AgCl katkılı MIL-88A kompozitleri sentezlenmiş ve SEM, XRD, XPS, FT-IR, UV-vis DRS, N_2 adsorpsiyon çalışmaları ve PL ile karakterize edilmiştir. Ag/AgCl@MIL-88A/g-C_3N_4 kompozitleri, farklı indirgenme zamanlarında, Fe:Ag mol oranları değiştirilerek, çeşitli değerlik bant boşluk yakalayıcı ajanları varlığında hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlerin fotokatalitik performansları, herbisit Diuron'un (DRN) sulu çözeltisinde görünür ışık LED ışıması altında incelenmiştir. Oksidant yokluğunda, en iyi aktivite gösteren Ag/AgCl@MIL-88A/g-C_3N_4 fotokatalizörü ile 60 dakika içinde tam DRN fotodegradasyonu gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, H2O2 ve persülfat varlığında, DRN'nin tam bozunmasına daha kısa sürede ulaşılmıştır. DRN'un Ag/AgCl@MIL-88A/g-C3N4 fotokatalizörü üzerindeki oksidasyonu, inorganik anyonlar ve doğal organik madde (NOM) dahil olmak üzere farklı su matrisi türlerinde de çalışılmıştır. Katalizörün kararlılığını tespit etmek için, üç döngülü testler yapılmış, radikal yakalama deneyleri gerçekleştirilerek DRN'nin fotokatalitik oksidasyonunda ana reaktif türlere karar verilmiştir. Toksisite testleri yardımıyla, arıtılmış DRN çözeltisi ile arıtılmamış DRN çözeltisinin toksisitesi karşılaştırılmıştır. DRN fotodegradasyon koşulları Minitab-21 istatiksel deneysel tasarım programı kullanılarak optimize edilmiştir.

Problem Durumu

Su kirliliği ve kıtlığı, hızlı sanayileşme ve nüfus artışının bir sonucu olarak son yıllarda önemli bir küresel sorun haline gelmiştir. Sanayi ve tarım sektörleri su kirliliğine neden olan en önemli sektörlerdir. Pestisitler, tarımda zararlı bitkileri ve böcekleri kontrol etmenin yanı sıra ürün kalitesini ve stabilitesini artırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Pestisitler, sıkça kullanılmasına rağmen çevreye zararlı kirleticiler arasındadır (Bagheri vd., 2021). Diuron (DRN), çeşitli mahsullerde yabani otları bastırmak için kullanılan fenilüre ailesine ait bir herbisittir (López-Ramón vd., 2019). DRN çoğunlukla yüzey sularında tespit edilir ve Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi DRN'u öncelikli tehlikeli madde olarak listelemiştir. Ayrıca ABD Çevre Koruma Dairesi, DRN'yi insanlar için "bilinen olası" kanserojen olarak sınıflandırmıştır (Mendiola-Alvarez vd., 2021). Geleneksel atık su arıtma tesislerinin çoğu, DRN içeren atık suyu uzaklaştırmak için yetersizdir, bu nedenle DRN içeren atık suyun çevreye deşarjını azaltmak için yeni ve verimli yaklaşımlar geliştirmek gereklidir (López-Ramón vd., 2019; Vigneshwaran vd, 2021; Wu vd., 2019). Bu bağlamda, son derece kararlı ve biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük organik kirleticiler içeren atık suların arıtılması için İleri Oksidasyon Proseslerinden (AOP'ler)

yararlanılabilir (Anirudhan vd., 2018). AOP'ler arasında, fotokatalitik oksidasyon, ışık ışıması ve yarı iletken malzemeler yoluyla çok sayıda oldukça aktif reaktif oksijen türleri, hidroksil radikalleri (OH•) ve foto-üretilmiş boşluk (h+) üreterek, organik kirleticilerin çoğunu parçalayabilen umut verici bir kimyasal yöntem olarak kabul edilir (Huang vd., 2018).

Yöntem

Bu çalışmada, bir seri g-C_3N_4 destekli Ag/AgCl içeren MIL-88A kompozitleri, foto-indirgeme süresi, Ag/AgCl@MIL-88A yapsındaki Fe:Ag molar oranı, ve hVB+ yakalayıcı ajan türü değiştirilerek sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), UV-vis yansıma spektroskopisi (UV-vis DRS), azot adsorpsiyon çalışmaları ve fotolüminesans spektroskopisi (PL) ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin fotokatalitik performansları, tarımda herbisit olarak kullanılan diuron'un (DRN) fotodegradasyonu üzerinde incelenmiştir. Fotokatalitik oksidasyonda oksidant ilavesinin etkisi incelenmiştir. Fotokatalitik oksidasyon farklı su matrislerinde de gerçekleştirilmiştir. Oksidasyonda hangi aktif radikallerin önemli rol oynadığını belirlemek için radikal yakalama deneyleri yapılmıştır. En aktif Ag/AgCl@MIL-88A/g-C_3N_4 katalizörünün yeniden kullanılabilirliğini ve kararlılığını değerlendirmek için, DRN'nin fotokatalitik bozunmasına yönelik üç döngülü testler yapılmıştır. DRN'nin fotokatalitik oksidasyonu sırasında oluşan ara ürünlerin DRN'den daha toksik olup olmadığını anlamak için toksisite testleri yapılmıştır. Ag/AgCl@MIL-88A/g-C_3N_4 üçlü kompozitinin, MIL-88A/g-C_3N_4 ikili kompozitine göre üstünlüğünü göstermek için radikal oluşum mekanizmaları belirlenmiştir. Minitab yazılımı ile DRN fotodegradasyonu için optimum koşulları belirlemek üzere “Response yüzey metodoloji” deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma kapsamında, hazırlanan kompozitlerin fotokatalitik performansları, herbisit Diuron'un (DRN) sulu çözeltisinde görünür ışık LED ışıması altında 2 saat süresince incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonunda, oksidant yokluğunda, en iyi aktivite gösteren Ag/AgCl@MIL-88A/g-C3N4 fotokatalizörü ile 60 dakika içinde tam DRN fotodegradasyonu gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, H2O2 ve persülfat varlığında, DRN'nin tam bozunmasına sırasıyla 15 dakika ve 30 dakika gibi daha kısa sürede ulaşılmıştır. Ag/AgCl@MIL-88A/g-C3N4 fotokatalizörü, inorganik anyonlar ve doğal organik madde (NOM) dahil olmak üzere farklı su matrisi türlerinde çok yüksek DRN giderimi sağlamıştır. Ayrıca, üç döngülü testler Ag/AgCl@MIL-88A/g-C_3N_4 kompozitinin yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Radikal yakalama deneylerinin bulgularına göre, DRN'nin fotokatalitik oksidasyonunda $O^{\bullet 2-}$ ve h^+ nın ana reaktif türler olduğu sonucuna varılmıştır. Toksisite testlerinin sonuçları, arıtılmış DRN çözeltisinin, arıtılmamış DRN çözeltisinden %48.5 daha az toksik olduğunu ortaya çıkarmıştır. Aktif radikallerin rolü, MIL-88A/g-C_3N_4 ve Ag/AgCl@MIL-88A/g-C_3N_4 varlığında DRN'nin önerilen bozunma mekanizması aracılığıyla tartışılmıştır. DRN fotodegradasyon koşulları Minitab-21 istatiksel deneysel tasarım programı kullanılarak optimize edilmiştir. Oksidasyona DRN başlangıç derişimi, katalizör miktarı ve çözelti pH’ının etkisi incelenmiştir. Çözeltinin pH'ının DRN fotodegradasyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı ve fotokatalitik performansın iyileştirilmesi,

DRN'nin başlangıç derişiminin düşürülmesi veya katalizör miktarının arttırılmasıyla sağlanabildiği sonucuna varılmıştır. Optimizasyonu sonuçlarına göre, pH'ın 3, DRN konsantrasyonunun 6.82 ppm ve katalizör miktarının 1.22 g/L olduğu optimum koşullarda DRN bozunmasının (45 dakikalık reaksiyon süresinde) %99.38 olduğu gözlenmiştir. Ayrıca belirtilen optimum koşullarda 1 saat reaksiyon süresi sonunda %100 bozunma elde edilmiştir (Akgün ve Dükkancı, 2023).

Teşekkür

Bu çalışma, 122M068 nolu proje olarak, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) sağladığı maddi destek ile gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK'a içten teşekkürlerimizi sunarız.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalizör, MIL-88A, MOF, Ag/AgCl@MIL-88A/g-C3N4 kompozit, herbisit, Diuron

Kaynakça

Akgün, D., Dükkancı, M., 2023. g-C3N4 supported Ag/AgCl@MIL-88A MOF based triple composites for highly efficient diuron photodegradation under visible LED light irradiation, Journal of Water Process Engineering, 51, 103469.

Anirudhan, T. S., Shainy, F., and Manasa Mohan, A., 2018. Fabrication of zinc oxide nanorod incorporated carboxylic graphene/ polyaniline composite and its photocatalytic activity for the effective degradation of diuron from aqueous solutions, Solar Energy, 171, 534–546.

Bagheri, A. R., Aramesh, N., Bilal, M., 2021. New frontiers and prospects of metal-organic frameworks for removal, determination, and sensing of pesticides, Environmental Research, 194, 110654.

Huang, W., Jing, C., Zhang, X., Tang, M., Tang, L., Wu, M., Liu, N., 2018. Integration of plasmonic effect into spindle-shaped MIL-88A(Fe): Steering charge flow for enhanced visible-light photocatalytic degradation of ibuprofen, Chemical Engineering Journal, 349, 603-612.

Mendiola-Alvarez, S. Y., Ara˜na, J., Rodríguez, J. M. D., Ramírez, A. H., Palomino, G. T., Cabello, C. P., Hinojosa-Reyes, L., 2021.Comparison of photocatalytic activity of αFe2O3-TiO2/P on the removal of pollutants on liquid and gaseous phase, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9, 104828.

Vigneshwaran, S., Sirajudheen, P., Karthikeyan, P., Nikitha, M., Ramkumar, K., Meenakshi, S., 2021. Immobilization of MIL-88(Fe) anchored TiO2-chitosan(2D/2D) hybrid nanocomposite for the degradation of organophosphate pesticide: Characterization, mechanism and degradation intermediates, Journal of Hazardous Materials, 406, 124728.

Wu, W., Wang, J., Zhang, T., Jiang, S., Ma, X., Zhang, G., Zhang, X., Chen, X., Li, B., 2019. Controllable synthesis of Ag/AgCl@MIL-88A via in situ growth method for morphology-dependent photocatalytic performance, Journal of Materials Chemistry C, 7, 5451.

TİTAN BAZLI METAL AĞ YAPILARIN (Ti-MOF) SENTEZİ VE ATIK GİDERİMİNDEKİ ETKİNLİKLERİ

Gonca Mutlucan [1], H. Banu Yener [1], Seher Fehime Çakıcıoğlu Özkan [2,*] & Şerife Şeref Helvacı [1]

[1] Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
fehimeozkan@iyte.edu.tr

Özet

Metal organik ağ yapılar (MOFlar), yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi, düşük yoğunluk, yüksek ısıl ve kimyasal kararlılık gibi üstün özelliklere sahiptirler. Değişik MOFlar üretilebilmekle birlikte titan bazlı metal organik ağ yapıların (Ti-MOFlar) sentezi, daha yüksek yüzey alanına sahip yapıların üretilmesine neden olur. Bu amaçla çalışma kapsamında, yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi ve kristalliğe sahip Ti-MOFların üretilebildiği optimum reaksiyon koşulları belirlenmeye çalışılmıştır: Ti+4 iyon kaynağı olarak titanium tetraizopropoksit (TTIP), organik ligand olarak da tereftalikasit (TPA, benzen-1,4-dikarboksilik asit) kullanılarak çözgen ortamında ısısal (solvotermal) yöntemle Ti-MOFlar sentezlenmiştir. Üretilen Ti-MOF yapılarının karakterizasyon sonuçları, en yüksek yüzey alanına (1302 m2 g-1), mikro gözeneklere ve gelişmiş kristallere sahip, homojen dağılımlı, disk ve kübik yapıda Ti-MOF yapıları, karıştırmalı reaktörde, 95 °C, 1/2 Ti:TPA mol oranı, 144 saatte gerçekleştirilen sentez sonrasında sıcak dimetil formamid (DMF) - sokslet methanol (MeOH) yıkamaları sonrasında elde edilmiştir. Bu reaksiyon koşulları, Ti-MOF sentezi için optimum reaksiyon koşulları olarak belirlenmiştir. Üretilen Ti-MOF yapıların adsorpsiyon işlemindeki etkinliğinin anlaşılabilmesi için farmosetik atık sularda ciddi tehlike arz eden sefdinir antibiyotiğinin bu yöntemle uzaklaştırılması çalışılmıştır: Sefdinirin % 85.5'inin atık sulardan uzaklaştırılabildiği, dolasyısı ile Ti-MOFların sefdinirin atık sulardan uzaklaştırılmasında etkili adsorbentler olduğu sonucuna varılmıştır.

Problem Durumu

Ti-MOF yapıların sentezinde problem, yüksek yüzey alanına, mikro gözeneklilik ve kristal yapıya sahip homojen dağılımlı (disk, kübik, küresel vb.) yapıların elde edilebilmesidir (Eddaoudi vd., 2001). Bu amaçla, Ti-MOF yapılarının sentezi için solvotermal yöntem, düşük sıcaklık, basınçta, küçük ekipmanlarla reaksiyonun gerçekleştirilmesine olanak sağladığından bu çalışmada tercih edilmişitr (Dey vd., 2014; Lee vd., 2013). Solvotermal yöntemle üretimde optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi hedeflenmiş, farklı parametreler denenmiştir: Deneyler, farklı reaktör konfigürasyonları (karıştırmalı ve otoklav), reaksiyon sıcaklıkları (95, 120, 140 ve 160 °C), Ti:TPA mol oranları (1/2, 1/3 ve 1/8), reaksiyon süreleri (72 ve 144 sa.) ve yıkama türleri (oda sıcaklığındaki DMF ve 60 °C'ye ısıtılmış DMF ile yıkama; karıştırmalı MeOH ve sokslet MeOH yıkama) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yapılar-0.5 bar vakum altında, sırası ile 50 °C, 100 °C ve 150 °C'de aşamalı olarak kurutulmuştur. Son olarak sentezlenen yapılar, FTIR, XRD, TGA, SEM ve BET analiz

yöntemleri ile karakterize edilmiş, karakterizasyon sonuçlarına göre optimum Ti-MOF sentez koşulları belirlenerek, bu koşullarda üretilen Ti-MOF yapıları atık sulardaki antibiyotiklerin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasında model antibiyotik kirletici, sefdinir seçilerek denenmiştir. Adsorpsiyonda etkili parametrelerin (Fan vd, 2016; Fletcher vd., 2005) pH (3.5, 7 ve 10), adsorbent konsantrasyonu (0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve 1.5 g L-1) , antibiyotik konsantrasyonu (5, 10, 15, 20 ve 40 ppm) ve sıcaklık (25, 35 ve 45 °C) etkileri çalışılmıştır. Ayrıca, elde edilen deneysel sonuçlar ile adsorpsiyonun denge izotermleri ile termodinamik ve kinetik davranışları incelenmiştir.

Yöntem

Ti-MOF'lar farklı (karıştırmalı, otoklav) reaktörler kullanılarak ve yıkama (karıştırmalı metanol, sokslet metanol, sıcak dimetil formamid (DMF) - sokslet metanol (MeOH)) teknikleri, reaksiyon koşulları (sıcaklık, süre ve Ti:TPA mol oranı) değiştirilerek sentezlenmiştir. Ti+4 iyon kaynağı olarak titanium tetraizopropoksit (TTIP), organik ligand olarak da tereftalikasit (TPA, benzen-1,4-dikarboksilik asit) kullanılarak çözgen ortamında ısısal (solvotermal) yöntemle Ti-MOFlar sentezlenmiştir. Karıştırmalı reaktörde, reaksiyon için istenilen sıcaklık, harici sirkülasyonlu su banyosu ile sağlanmış ve reaktan çözeltisinin hacmi, reaksiyon geri akış altında çalıştırılarak sabit tutulmuştur. Çözelti, reaktör içinde homojen konsantrasyon ve sıcaklık dağılımı sağlamak için manyetik karıştırıcı ile sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır. Otoklav reaktörde 15 ml reaktan çözeltisi, reaktörün iç kısmındaki Teflon kaba doldurulmuştur. Daha sonra reaktör kapatılarak laboratuvar ölçekli hava sirkülasyonlu kurutma fırınına yerleştirilmiştir. Sentezlenen Ti-MOFlar, FTIR, XRD, TGA, SEM, BET vb. yöntemlerle karakterize edilerek optimum Ti-MOF sentez koşulları saptanmıştır. Bu koşullarda üretilen Ti-MOFlar atık sulardaki antibiyotiklerin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasında model antibiyotik kirletici, sefdinir seçilerek denenmiştir. Adsorpsiyonda etkili parametrelerin pH (3.5, 7 ve 10), adsorbent konsantrasyonu (0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve 1.5 g L-1) , antibiyotik konsantrasyonu (5, 10, 15, 20 ve 40 ppm) ve sıcaklık (25, 35 ve 45 °C) etkileri çalışılmış; adsorpsiyonun denge izotermleri ile termodinamik ve kinetik davranışları incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Farklı reaktör konfigürasyonları (karıştırmalı ve otoklav), reaksiyon sıcaklıkları (95, 120, 140 ve 160 °C), Ti:TPA mol oranları (1/2, 1/3 ve 1/8), reaksiyon süreleri (72 ve 144 sa.) ve yıkama türleri (oda sıcaklığındaki DMF ve 60 °C'ye ısıtılmış DMF ile yıkama; karıştırmalı MeOH ve sokslet MeOH yıkama) kullanılarak Ti-MOF yapılar üretilmiştir. Sentezlenen yapılar -0.5 bar vakum altında, sırası ile 50 °C, 100 °C ve 150 °C'de aşamalı olarak kurutulmuştur. Son olarak sentezlenen yapılar, FTIR, XRD, TGA, SEM ve BET analiz yöntemleri ile karakterize edilmiş, karakterizasyon sonuçlarına göre optimum Ti-MOF sentez koşulları belirlenmiştir. Optimum koşullarında üretilen Ti-MOF yapıları atık sulardaki antibiyotiklerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Deneylerde model antibiyotik kirletici olarak sefdinir kullanılmış ve Ti-MOF yapılarına sefdinirin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Uzaklaştırılan sefdinir konsantrasyonu HPLC ile analiz edilmiş ve adsorpsiyona pH (3.5, 7 ve 10), adsorbent konsantrasyonu (0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 ve 1.5 g L-1), antibiyotik konsantrasyonu (5, 10, 15, 20 ve 40 ppm) ve sıcaklık (25, 35 ve 45 °C) etkileri çalışılmıştır. Ayrıca, elde edilen deneysel sonuçları kullanılarak adsorpsiyonun

denge izotermleri ile termodinamik ve kinetik davranışları incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, Ti-MOF yapılarının adsorbent olarak etkinliği araştırılmıştır. 24 saatte 1 g L-1 adsorbent ile pH 3.5 ve 25 °C'de gerçekleşen sefdinir adsorpsiyonu sonunda % 85.5, 0.1 g L-1 adsorbent ile pH 3.5 ve 45 °C'de gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonunda ise sefdinirin % 81.7'si giderilmiştir. Bu yüzden en etkili adsorpsiyonun pH 3.5'ta gerçekleştiğine karar verilmiştir. Diğer taraftan, 24 saatte maksimum qt (mg sefdinir/g adsorbent) 0.1 g L-1 adsorbent ile pH 3.5 ve 25 °C'de gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonunda 69.9 mg g-1 olarak bulunmuştur. Ayrıca denge izotermleri konusundaki çalışmalar Ti-MOF üzerine sefdinir adsorpsiyonunun Freundlich denge izoterm modeline uyduğunu, kinetic araştırmalar ise adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe olduğunu ve sistemde iki adımlı parçacıklar arası difüzyon, fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Sonuç olarak bu araştırma kapsamında, yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi gibi üstün özelliklere sahip Ti-MOF yapıları üretilmiştir. Ti-MOF yapılarının adsorpsiyon işlemindeki etkinliğinin anlaşılabilmesi ve farmosetik atık sularda ciddi tehlike arz eden sefdinir antibiyotiğinin uzaklaştırılması amacıyla da adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sefdinirin % 85.5'i adsorpsiyon işlemiyle uzaklaştırılmıştır. Bu sonuçlar, Ti-MOF yapılarının sefdinirin atıksulardan uzaklaştırılmasında etkili adsorbentler olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ti-MOF, solvotermal sentez, adsorpsiyon, sefdinir.

Teşekkür: Bu çalışma, TÜBİTAK 112M294, Ege Üniversitesi EBİLTEM 2013 BİL 030, BAP 14-MÜH-037 ve BAP 14-MÜH-042 nolu projelerle desteklenmiştir.

Kaynakça

Dey, C.,Kundu, T., Biswal, B.P., Mallick, A. and Banerjee, R**.,** 2014, Crystalline metal-organic frameworks (MOFs):synthesis, structure and function, Acta Cryst., B70, 3-10,

Eddaoudi, M., Moler, D.B., Li, H., Chen, B., Reineke, T.M., O'Keeffe, M. And Yaghi, O.M., 2001, Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks, Acc. Chem. Res., 34, 319-330.

Fan, J., Zhao, Z., Liu, W., Xue, Y. and Yin, S., 2016, Solvothermal synthesis of different phase N–TiO2 and their kinetics, isotherm and thermodynamic studies on the adsorption of methyl orange, Journal of Colloid and Interface Science, 470, 229-236pp.

Fletcher, A.J., Thomas, K.M. and Rosseinsky, M.J., 2005, Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties, Journal of Solid State Chemistry 178, 2491–2510pp.

Lee, Y., Kim, J. and Ahn, W., 2013, Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review, Korean J. Chem. Eng., 30(9), 1667-1680.

ALUMİNYUM/PET BLİSTER AMBALAJ YAPISINDA MÜREKKEBİN PET MALZEMEYE GEÇMESİNİ ÖNLEYEN VE GIDAYA DİREK TEMASA UYGUN TERMO LAK TASARIMI

Gizem Ordamlı Topçuoğlu [1] & Canan Uraz [2,*]

[1] Araştırma Geliştirme Sun Chemical
[2] Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
canan.uraz@ege.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, Aluminyum/Pet Blister Ambalaj yapısında ısıl yapışmayı şağlayacak gıdaya direk temasa uygun ve aynı zamanda mürekkep ile yapılan baskısının ikincil ambalaj katmanı olan Pet film tarafına geçmesini önleyen termo lak tasarımı gerçekleştirilmiştir. Bu amaç ile tasarlanan yeni ısıl yapışma lakının design parametreleri mevcut olarak Aluminyum/Pet Blister Ambalaj yapısında ısıl yapışmayı sağlayan, gıdaya direk temasa uygun fakat mürekkep ile yapılan baskısının ikincil ambalaj katmanı olan Pet film tarafına geçişe sebep olan konvansiyonel muadilleri ile paralel teknik ve dayanım özelliklerine sahip olması ve ilave olarak mevcut ısıl yapışma laklarındaki bu olumsuz migrasyon eğilimlerinin engellenmesi hedeflenmiştir. Çeşitli laboratuvar testleri sonucunda migrasyon problemine sebep olmayan ısıl yapışma kuvveti, solvent kalıntısı ve blok özellikleri yönünden mevcut ısıl yapışma laklarınından gelişmiş özellikleri sahip yeni HSL 6 laboratuvar kodlu ısıl yapışma lakı tasarlanmıştır. Bu sayede, HSL 6 ile yapılan blister ambalaj atıklarından Pet filmler ayrıştırılarak geri dönüşüm proseslerinde kullanılabilecektir. Bu çalışmanın tüm testleri Ar-Ge Merkezi Laboratuvarları Sun Chemical Aliağa ve İzmir Fabrikalarında yapılmıştır. Yeni tasarlanan ısıl yapışmalı lakın elde edilen olumlu sonuçları, sakızlı ürünler için blister ambalaj baskısı yapan bir matbaacı ile paylaşılmış ve endüstriyel deneme yapılmıştır. Böylece umut verici ve başarılı sonuçlarla teorik ve pratik çıktılar elde edilmiştir.

Problem Durumu

Mevcutta kullanılan ısıl yapışma lakının Aluminyum/Pet Blister Ambalaj yapısında ısıl yapışmayı sağlamakta ve gıdaya direk temasa uygundur. Fakat mevcut sistem ile mürekkep baskısı ikincil ambalaj katmanı olan Pet film tarafına geçişe sebep olan olmaktadır. Pet malzemede mürekkep migrasyonu sonucunda oluşan leke ve kirlilikler geri dönüşüm işlemlerine istenmeyen bir durum yaratmaktadır. Opasite ve dansitometrik renk özellikleri açısından geri dönüştürülmüş malzemenin kalitesine etkilemektedir. Geri dönüşüm süreçlerindeki bu safsızlıklar sonucunda geri dönüşüm oranları ve tekrarlama oranları azalmaktadır. Isıyla yapıştırılan lak formülasyonlarında kullanılan reçine ve katkı maddeleri, blister ambalaj yapısında yapışmanın sağlanması için uygulanan ısı ve basınç sebebiyle lakın altına yapılan mürekkep baskısını malzemenin ikincil yüzeyi olan PET film yüzeyine migre olarak yüzeyi mürekkep kalıntısı ile kirletmektedir. Bu durum kullanılmış ambalaj atığının yüzeyleri ayrıştırılarak geri dönüşüm prosesleri ile PET filmin tekrardan kazanılmasını engellemektedir. Sonuç

olarak esnek ambalaj sektöründe yeşil bir çözüm olarak kullanılması mümkün olmamaktadır. PET film atıklarının büyük bir kısmı depolama ya da doğal ortamlarda atık olarak çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu atık maddeler tekrardan kazanılması gereken değerli hammadde stoklarımız ve geri dönüştürülebilir enerji stoklarımızdır.

Yöntem

Reçine türlerinin seçimi yüzey adezyonu, ısıl yapışma kuvvetinin sağlanması, ambalaj yapının ayrılmasından sonra PET malzeme üzerinde mürekkep migrasyonunun oluşmaması gibi temel gereksinimleri değerlendirilmiştir. Isı, mekanik ve kimyasal direnç özellikleri, solvent release, bloklaşma önleme özelliği ve stabilite konuları da tasarlanan yeni laktan beklenen ve laboratuvar testleri ile ispatlanan diğer beklentilerdir.

İkincil malzemeye mürekkep migrasyonu ve çıkması bu çalışma için ana belirleyici parametredir. Sonuçlar görsel ve Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) olarak kontrol edilmiştir. Adezyon kontrolü, çekim alınan malzemeye adezyon bantı ile kontrol edilmiştir. Viskozite değerleri Ford Cup 4 kullanılarak ilgili ASTM standardına göre test edilmiştir. Isıl yapışma testler aynı şekilde Loyd cihazı ile numerik olarak ölçülmüştür. Tasarımın yüzey tack ve kuruma süreleri Tacoscope cihazı ile kontrol edilerek, hedeflenen değerler arasında olması sağlanmıştır. Sürtünme katsayısı ve yüzey kayganlık özellikleri de tekrardan Loyd cihazı ile numerik değerlere göre belirlenmiştir. Blok cihazı ile yüksek ağırlık uygulamalarında yüzey özellikleri ve tasarımın blok eğilimleri kontrol edilmiştir. Solvent kalıntı miktarı, gıda ambalajı ve paketleme endüstrisi için gerekli olan 10 mg/m2 değerini geçmeyecek şekilde, baskı süreçlerinde uzun yıllara dayanan bir deneyimden kaynaklanan belirlenen sınır değerinde olması ve lakın kuruma hızı da göz önüne alınarak üç farklı kurutma koşulunda Gaz Kromatografi (GC) cihazı ile kontrol edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Tasarlanan ısıl yapışmalı lakı günümüzde kullanılan migrasyon sorunu nedeniyle geri dönüştürülemeyen geleneksel laklar ile paralel termal yapışma ve blister ambalaj uygulamalarından beklenen diğer teknik özellikler sağlaması hedeflenmiştir.

Aluminyum/Pet Blister Ambalaj yapısında ısıl yapışmayı şağlayacak gıdaya direk temasa uygun ve aynı zamanda mürekkep ile yapılan baskısının ikincil ambalaj katmanı olan Pet film tarafına geçmesini önleyen termo lak tasarımı düşünülmüştür. Yeni tasarım ısıl yapışmalı lak sayesinde ayrıştırma işlemlerinden sonra elde edilen PET film, sürdürülebilirlik için geri dönüşümde yeniden işlenmeye uygun olacaktır.

Çeşitli laboratuvar testleri sonucunda migrasyon problemine sebep olmayan ısıl yapışma kuvveti, solvent kalıntısı ve blok özellikleri yönünden mevcut ısıl yapışma laklarından gelişmiş özelliklere sahip yeni ısıl yapışma lakı tasarımı amaçlanmıştır. Bu lak kullanılarak yapılan blister ambalaj atıklarından Pet filmler ayrıştırılarak geri dönüşüm proseslerinde kullanılması hedeflenmiştir. Geri dönüşüm prosesleri ile elde edilen PET filmi esnek ambalaj tekrardan kullanılabilir hale olacağından ambalaj

sektörüne yeşil bir çözüm önerisi sunulmaktadır. Çalışmalar sonucunda, PET filmin geri dönüşüm süreçlerinde tekrardan kullanıma uygun halde elde edildiği görülmüştür. Ambalaj endüstrisi günümüzde hammadde rezervlerinin tükenmesini önlemek için yenilikçi çevresel çözümler aramaktadır. Ambalaj sektörüne yönelik yeni doğa dostu tasarımlar sayesinde çevre kirliliği azaltılması hedeflenmektedir. Bu amaçla lider marka sahipleri ve baskı firmaları, atık tüketimlerini azaltmak için daha sürdürülebilir ambalaj çözümleri ile tedarikçileriyle iş birliği yapmaya başlamıştır. Bu çalışma bu kapsamda iyi bir uygulama olmuştur. Geliştirilen ısıl yapışma lakı ile üretilen bilster ambalaj, hem gıda güvenliğini sağlayacak hem de ambalaj malzemesinin geri dönüşümü sayesinde karbon ayak izinin azaltılmasına yardımcı olacaktır. Böylelikle PET geri dönüşümünün sürdürülebilirliğine önemli katkı sağlanabilecektir. Baskılı blister ambalajlar için geri dönüştürülebilir ve döngüsel ekonomi planına uygun olarak hammadde ve enerji stoku olarak yeniden değer kazanabilir hale gelmesi hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Migrasyon, blister ambalaj, PET film, ısıl yapışma lakı, ısıl yapışma kuvveti, solvent kalıntısı, gıda ile direk temas

Kaynakça

1. https://www.turkchem.net/atik-PET-sise-geri-donusum-urunleri.html
2. https://www.marketresearchfuture.com/reports/PET-bottle-recycling-market-2865
3. https://pagder.org/eng/haberdetay.php?id=210
4. Printing Ink Formulations (2016) Alexandra Pekarovicova and Veronika Husovska, Printing Ink Formulations Western Michigan University, Chemical and Paper Engineering, College of Engineering and Applied Science, Kalamazoo, USA Leach, R.H.; Pierce, R.J. The Printing Ink Manual, Blueprint, 1993
5. Understanding the factors affecting the seal integrity in heat sealed flexible food packages: A review Ilknur Ilhan1 | Deniz Turan2 | Ian Gibson3 | Roland ten Klooster1 , 1Faculty of Engineering Technology, Department of Design Production and Management, Packaging Design and Management Chair, University of Twente, Enschede, The Netherlands 2Structural Integrity and Composites Group, Faculty of Aerospace Engineering, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands 3Faculty of Engineering Technology, Department of Design Production and Management, Design Engineering Chair, University of Twente Enschede, The Netherlands (2021)
6. Ellen MacArthur Foundation. New Plastics Economy Global Commitment: Commitments, Vision and Definitions. 2020. Available online: https://www.newplasticseconomy.org/assets/doc/Global Commitment_Definitions_2020-1.pdf (accessed on 15 January 2021).
7. Sustainable Packaging Guide for the pharmaceutical sector, Brigit van Soest -Segers – Program Manager Sustainability Siem Haffmans / Ilse Nijholt – Partners for Innovation Version, 16 August 2019.

METİL İKAMELİ SİLİKA KSEROJELLERİN ANTİBAKTERİYELLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Selay Sert Çok*, Fatoş Koç & Nilay Gizli

Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
selay.sert@ege.edu.tr

Özet

Bu çalışma, metil ikameli silika kserojellerin yüzey ve gözenek özelliklerinin araştırılması ve potansiyel biyomedikal ve sağlık uygulamaları için üretilen malzemelerin kendi kendini temizleyebilme ve bakteri barındırmazlık gibi özelliklerinin ortaya çıkarılmasını amaçlamaktadır. Çalışmada, silika kserojeller tek basamaklı sol-jel yöntemi izlenerek eş-jelleşme yaklaşımıyla ortam koşullarında üretilmiştir. Geleneksel olarak kullanılan tetraetilortosilikat (TEOS) ile birlikte yardımcı silika başlatıcı olarak üç işlevli bir organosilan olan metiltrimetoksisilan (MTMS) silika kaynakları olarak seçilmiştir. Sol-jel sentezinde kullanılan MTMS/TEOS'un molar oranı değiştirilerek malzemenin gözenek ve yüzey özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Üretilen malzemelere kurutma sonrası ısıl işlem uygulanarak malzemelerin hidrofobiklik derecelerinin arttırılması amaçlanmıştır. Silan içeriğine bağlı olarak malzemelerin hidrofobik davranışları temas açısı ölçümleriyle ortaya çıkarılmıştır. Malzemelerin hem gözenek hem de yüzey özellikleri (yüzey serbest enerjisi ve yüzey ıslanabilirliği) genellikle bakteri adhezyonu üzerinde birleşik bir etkiye sahip olduğundan, üretilen silika kserojellerin kimyasal ve morfolojik yapılanmaları SEM, FTIR, N2 sorpsiyonu gibi farklı tekniklerle karakterize edilmiştir. Daha sonra malzemelerin bakteriyel aktivite testleri kserojel yüzeylerine bakteriyel mikroorganizmaların aşılanmasıyla gerçekleştirilmiş ve bakteriyel tutulum SEM görüntüleme yöntemiyle incelenmiştir. Sonuçlar, hacimce 50% ve 100% MTMS içeren örneklerin yüksek hidrofobiklik göstererek (Θ>140°) gram negatif (Escherichia coli) ve gram pozitif (Staphylococcus aureus) bakteri tutulumunu ciddi bir şekilde engellediğini göstermiştir.

Problem Durumu

Silika bazlı kserojeller, ortam koşullarında sentezlenen sol-jel türevli gözenekli malzemelerdir ve yüksek özgül yüzey alanı, düşük yoğunluk, yüksek gözeneklilik, düşük termal iletkenlik gibi birçok istisnai özelliği bir arada bulundururlar [1,2]. Bununla birlikte, kserojellerin nem hassasiyeti, bu malzemelerin pratik uygulamalarını engelleyen en büyük etmendir [3]. Neyse ki, silika kserojeller ayarlanabilir yüzey kimyasına sahiptir ve hedef uygulamaya bağlı olarak higroskopik özellikleri kolayca uyarlanabilir. Hidrofobik silika kserojeller; organik sıvı/yağ ayrılması, su filtrasyonu gibi çevresel uygulamalardan, ısı yalıtımı, implante edilebilir cihazlar ve ilaç taşıyıcı sistemlere kadar birçok uygulamada umut verici malzemelerdir [4-7].

Silika kserojellerin hidrofobik/süperhidrofobik davranışı malzemeye birçok ek işlevsellik kazandırabilir. Örneğin, süperhidrofobik silika kserojeller, nilüfer etkisinden (lotus effect) dolayı kolay

temizlenme özelliğine sahip olabilir veya malzeme yüzeyinde biyofilm oluşumunu ve bakteri üremesini engelleyerek malzemeye dolaylı olarak antibakteriyel özellik kazandırabilir. Süperhidrofobikliğe dayalı olarak kserojellerin bakteriyel adhezyonu önleyebilme kabiliyetleri şimdiye kadar yalnızca birkaç çalışma tarafından bildirilen yeni bir stratejidir [8].

Bu çalışma, süperhidrofobik silika temelli kserojellerin üretimini ve bu malzemelerin hidrofobikliğe bağlı antibakteriyellik özelliklerinin değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Bu kapsamda silika kserojeller silika kaynağı ve yüzey modifiye edici ajan olarak fonksiyonel organosilanların sentez süreçlerine dahil edildiği tek adımlı sol-jel yöntemiyle sentezlenecek ve malzemelerin yüzey, gözenek özellikleri ile higroskopik davranışları karakterize edilerek bakteri barındırmazlıkları sınanacaktır. Böylelikle geleneksel antibakteriyel malzemelerde olduğu gibi bakterileri doğrudan öldürmeyen ancak malzeme yüzeyinde biyofilm oluşumunu ve bakteri üremesini engelleyebildiği için dolaylı olarak antibakteriyel özellik taşıyabilen yeni nesil gözenekli malzeme üretimine yönelik bir süreç geliştirilmiş olunacaktır.

Yöntem

Metil ikameli silika kserojellerin sentezi, tek aşamalı bir sol-jel yöntemi izlenerek gerçekleştirilmiştir. Sol hazırlama sırasında metil içeriği hacme göre kademeli olarak %0, %25, %50, %75, %100 (MTMS:TEOS) olarak artan silika başlatıcıları etanol, su, yüzey aktif madde eşliğinde hidroliz edilmiş ve daha sonra ortam pH'ı ayarlanarak kondenzasyon reaksiyonları hızlandırılmıştır. Tam jelleşmesi tamamlanan ıslak jeller yaşlandırma ve çözgen değiştirme adımlarından sonra hacimce 10% luk trimetilklorosilan içeren hekzan içerisinde modifiye edilmiştir. Silika kserojeller daha sonra 70-110°C aralığında kademeli olarak ortam basıncında kurutulmuştur. Sentezin son aşamasında kurutulan örneklere 250°C'de 4 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Sentezlenen malzemelerin kimyasal yapılanmaları ile yüzey ve gözenek özellikleri, FTIR, SEM, N2 sorpsiyon analizleri ve temas açısı ölçümleriyle belirlenmiştir.

Bakteri barındırma deneylerinde, referans bakteri kültürleri (E.coli ve S.aureus) triptik soya suyuna aşılanarak elde edilmiş ve suşların aerobik inkübasyonu 24 saat boyunca 37 °C'de gerçekleştirilmiştir. Aşılamadan önce, sentezlenen kserojeller ve referans örnek olarak ayrıca üretilen hidrofilik kserojel %70'lik etanol içinde sterilize edilmiş ve aşılama ortam koşullarında 6 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Aşılamadan sonra hem hidrofilik hem de hidrofobik kserojeller üzerindeki bakteriyel bağlanmalar SEM analizi ile gözlemlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada üretilen silika temelli kserojellerin FTIR spektrumunda 1000-1150 cm-1 dalga boyu aralığında görünen Si-O-Si pikleri iyi gelişmiş silika ağ yapısını işaret etmektedir. 770, 840 ve 1270 cm-1 dalga boylarında beliren ve Si-C bandına atfedilen pikler ise kserojellerin polar yapılarını kanıtlamış ve piklerin derinlikleri malzemelerin metil içeriği ile doğru bir orantı göstermiştir. Sentezlenen silika kserojellerin, metil ikamesine göre değişen morfolojileri ise SEM mikrografları ile ortaya çıkarılmıştır. Yüksek MTMS içeriğinde (% 75 ve % 100 MTMS), küresel partikül

aglomerasyonu daha belirgin, silika ağ yapısı daha gevşek ve silika gözenekleri daha büyük iken, azalan MTMS miktarı, yüksek oranda mezo gözenekli, kompakt morfolojiye sahip daha ince silika ağ yapılarına yol açmıştır. MTMS içeriği değiştikçe malzemelerin fiziksel formunda da önemli değişiklikler gözlemlenmiştir. Düşük MTMS içerikli örnekler granül halde elde edilirken, yüksek MTMS içeriğinde ise kurutma sırasında yapısal bütünlük korunarak malzemeler monolit (yekpare) formda üretilmişlerdir. Temas açısı ölçüm sonuçlarında ise üretilen kserojellerin MTMS içeriğinden bağımsız olarak etkili yüzey modifikasyonu işlemi sayesinde tüm örnekler yüksek derecede hidrofobik davranış sergilemişlerdir (Θ> 140 °). Tüm örneklere uygulanan bakteri aşılama testlerinden sonra referans olarak hazırlanan hidrofilik kserjollerde hem gram pozitif hem de gram negatif bakteri türlerinde yoğun bakteriyel tutulum izlenirken, hacimce % 50 MTMS içeren örneğin gram negatif (Escherichia coli), % 100 MTMS içeren örneğin ise gram pozitif (Staphylococcus aureus) bakteri adhezyonunu ciddi bir şekilde önlediği gözlemlenmiştir. Elde edilen bulgular, hidrofobik etkinin yarattığı bu antibakteriyel davranışın, silika temelli kserojellerin diğer eşsiz özellikleriyle birleştiğinde önümüzdeki yıllarda biyomedikal uygulamalar için yeni çok işlevli hijyenik nanomalzemelerin tasarlanmasında yeni fırsatlar sunabileceğine işaret etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Silika kserojel, Sol-jel, Hidrofobiklik, Antibakteriyellik

Kaynakça

1. M. Li, H. Jiang, D. Xu, O. Hai, W. Zheng, Low density and hydrophobic silica aerogels dried under ambient pressure using a new co-precursor method, J. Non-Cryst. Solids 452 (2016) 187–193.

2. A. Hilonga, J.K. Kim, P.B. Sarawade, H.T. Kim, Low-density TEOS-based silica aerogels prepared at ambient pressure using isopropanol as the preparative solvent, J. Alloys Compd. 487 (2009) 744–750.

3. Smith, D.M.; Stein, D.; Anderson, J.M.; Ackerman,W. Preparation of Low-Density Xerogels at Ambient Pressure. J. Non Cryst. Solids 1995, 186, 104–112.

4. Hayase, G.; Kanamori, K.; Fukuchi, M.; Kaji, H.; Nakanishi, K. Facile Synthesis of Marshmallow-like Macroporous Gels Usable under Harsh Conditions for the Separation of Oil and Water. Angew. Chem.-Int. Ed. 2013, 52, 1986–1989.

5. Sert Çok, S.; Koç, F.; Gïzlï, N. Lightweight and Highly Hydrophobic Silica Aerogels Dried in Ambient Pressure for an Efficient Oil/Organic Solvent Adsorption. J. Hazard. Mater. 2021, 408, 124858.

6. Hasanpour, M.; Hatami, M. Application of Three Dimensional Porous Aerogels as Adsorbent for Removal of Heavy Metal Ions fromWater/Wastewater: A Review Study. Adv. Colloid Interface Sci. 2020, 284, 102247.

7. Len, A.; Paladini, G.; Románszki, L.; Putz, A.M.; Almásy, L.; László, K.; Bálint, S.; Krajnc, A.; Kriechbaum, M.; Kuncser, A.; et al. Physicochemical Characterization and Drug Release Properties of Methyl-Substituted Silica Xerogels Made Using Sol–Gel Process. Int. J. Mol. Sci. 2021, 22, 9197.

8. Oh, J.K.; Lu, X.; Min, Y.; Cisneros-Zevallos, L.; Akbulut, M. Bacterially Antiadhesive, Optically Transparent Surfaces Inspired from Rice Leaves. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 19274–19281.

ÇİNKO OKSİT NANOTANELERİNİN KUERSETİN KULLANIRAK YEŞİL SENTEZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEBİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Ceyda Karaman* & Berrin Ikizler

Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
ckaraman99@gmail.com

Özet

Günümüzde yeşil sentez yöntemiyle nanoparçacık sentezi, basit oluşu, çevre dostu doğası, düşük maliyeti, büyük ölçekli üretim potansiyeli, ek kimyasallara ihtiyaç duyulmaması ve daha kararlı ve biyouyumlu nanopartiküllerin üretimi gibi birçok avantajlarından dolayı geleneksel fiziksel/kimyasal yöntemlere kıyasla oldukça dikkat çekmektedir. Literatürde metal oksit nanotaneleri sentezlemek için birçok bitki özütü kullanıldığı görülmektedir. Nanotanelerin yeşil sentezinde indirgen madde olarak, bitki özütleri içerisinde bulunan ve suda çözünen çeşitli doğal bileşikler (flavonoidler ve fenolik bileşikler vb.) kullanılır. Bu doğal bileşiklerin içerisinden özellikle flavanoid türleri, metal iyonlarının indirgenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu çalışmada, bir flavanoid türü olan ve bitki özlerinde zengince bulunan kuersetinin, ZnO nanotanelerinin yeşil sentezinde indirgen madde olarak kullanımı amaçlanmıştır. Böylelikle çinko oksitin kuersetin kullanılarak üretilebileceğinin gösterilmesi hedeflenmiştir. Reaktiflerin konsantrasyonunun, elde edilen ZnO nanotanelerinin tanecik boyutu, morfoloji ve optik özellikleri üzerine etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen tanelerin karakterizasyonu X-Işını Difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizleri ile yapılmıştır. Bu analizler doğrultusunda elde edilen ZnO nanotanelerinin fotokatilitik potansiyeli de incelenmiştir.

Problem Durumu

ZnO nanotaneleri yüksek katalitik ve optik özellikleri, biyouyumlulukları, düşük toksisitesi, antimikrobiyal ve antikanser aktiviteleri nedeniyle en çok araştırılan ve son zamanlarda büyük ilgi gören metal oksitlerden biridir [1]. Tetrahedral yapıda olan ZnO, periyodik tabloda II-VI grubunda bulunan yarı iletken bir malzemedir [2]. Ayrıca, 3.37 eV'lik geniş bir doğrudan bant aralığına ve 60 meV'lik yüksek uyarma enerjisine sahip olması ile üstün optik özelliklere sahiptir [3]. Farklı şekil ve özelliklere sahip ZnO nanoparçacıkların üretimi için, ultraviyole ışınlama, aerosol teknolojileri, litografi, ultrasonik alanlar, lazer ablasyon ve fotokimyasal indirgeme gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerin aksine, "Yeşil sentez" olarak bilinen yaklaşım, son zamanlarda birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir. Geleneksel fiziksel/kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında, bu yöntem çevre dostu doğası, basitliği, büyük ölçekli üretim potansiyeli, ek kimyasallara ihtiyaç duymaması, düşük maliyeti ve daha kararlı/biyouyumlu nanopartiküllerin üretilebilmesi gibi birçok avantaja sahiptir. Ayrıca, yeşil sentez ile elde edilen ZnO nanoparçacıklarının biyouyumlu olmasından dolayı, antikanser ve

antibakteriyel malzeme üretim çalışmaları gibi biyolojik uygulamalar için önem teşkil etmektedir. Nanopartiküllerin yeşil sentezi için bitkiler, bakteriler, mantarlar, algler gibi çeşitli doğal molekülleri içeren biyolojik kaynaklar kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar, kolay ve ekonomik oluşu ve büyük ölçekli nanopartikül biyosentezi için daha uygun olduğundan dolayı, bitki kaynakları ile yapılan tane sentezinin daha çok tercih edildiğini göstermiştir. Bitkisel kaynaklarda bulunan alkaloidler, terpenoidler, flavonoidler, amino asitler, enzimler, vitaminler, proteinler ve glikozitler gibi birçok biyoaktif bileşenin, nanopartiküllerin biyo-indirgenmesinde, oluşumunda ve stabilizasyonunda görev aldığı bilinmektedir [4]. Flavonoid türlerinden biri olan kuersetin, bitki kaynaklarından kolayca izole edilebilen bir bileşiktir ancak kuersetinin ZnO yeşil sentez ile üretiminde kullanımına dair çok az çalışma bulunmaktadır [5,6]. Bu doğrultuda, bu çalışmanın amacı, çinko oksit nanotanelerinin kuersetin kullanırak yeşil sentez yöntemi ile üretilebilirliğini göstermek ve elde edilen tanelerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin incelenmesidir.

Yöntem

Bu çalışmada Kuersetin kullanılarak ZnO nanotaneleri (ZnO-Kuersetin) yeşil bir yaklaşım ile sentezlenmiştir. Öncelikle, kuersetin tamamen çözünene kadar çift distile su içerisinde çözündürülür. Çinko kaynağı olarak çinko nitrat hekzahidrat tuzu ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) kullanılmıştır. Aynı şekilde ikinci bir kapta çinko çözeltisi çift distile su içerisinde hazırlanır. Kuersetin ve çinko nitrat çözeltileri birleştirilerek 80°C'de 2 saat boyunca karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilir. Reaksiyon ortamındaki kuersetin miktarı ve Zn^{+2} iyon konsantrasyonu parametre olarak incelenmiştir. Reaksiyon ortamının pH'ı NaOH çözeltisi kullanılarak ayarlanmıştır. . Elde edilen süspansiyon, 15 dakika 5000 rpm'de santrifüjlenerek taneler çözelti ortamından ayrıştırılır. Daha sonra nanotaneler sırası ile etanol ve çift distile suyla bolca yıkanarak safsızlıklarından giderilir. Elde edilen ZnO-Kuersetin nanotaneleri etüvde 1 gün boyunca kurutulmuştur. Kuruyan taneler kalsine edilerek saf ZnO taneleri elde edilmiştir.

Yeşil yöntem ile karşılaştırılmak üzere, klasik ıslak kimyasal yöntem kullanılarak da ZnO nanotaneleri sentezlenmiştir ancak indirgen reaktif madde olarak NaOH kullanılmıştır. Üretimde yukarıda anlatılan yöntem takip edilmiştir ve aynı şekilde kurutularak kalsine edilmiştir. Elde edilen taneler yeşil sentez yöntemi ile elde edilen tanelerle optik ve morfolojik özellikleri açısından karşılıştırmak üzere hazırlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bitki özü ile yeşil sentez, günümüzde oldukça talep gören bir sentez yöntemi olmuştur ve literatürde metal nanoparçacıklarını sentezlemek için birçok bitki özütü kullanılmıştır. Nanopartiküllerin yeşil sentezinde indirgen madde olarak, bitki özütleri içerisinde bulunan ve suda çözünen çeşitli doğal bileşikler (özellikle flavonoidler ve fenolik bileşikler) kullanılır [6]. Bitki ekstraktındaki fitokimyasal içeriklerden özellikle flavonoidler ve fenolik bileşikler, ZnO nanopartiküllerinin sentezi sırasında indirgeyici ve/veya stabilizatör ajan olarak rol almaktadır [2]. Bu çalışmada, bir flavanoid türü olan ve bitki özlerinde zengince bulunan kuersetinin, ZnO nanotanelerinin yeşil sentezinde indirgen madde olarak kullanımı amaçlanmıştır. Böylelikle çinko oksitin kuersetin kullanılarak üretilebileceğinin gösterilmesi hedeflenmiştir. Reaktiflerin konsantrasyonunun, elde edilen ZnO nanotanelerinin tanecik

boyutu, morfolojik ve optik özellikleri üzerine etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen tanelerin karakterizasyonu X-Işını Difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizleri ile yapılmıştır. UV-Vis analizi, reaksiyon ortamındaki kuersetin konsantrasyonunun takibi için kullanılmıştır. Yeşil yöntem ile sentezlenmiş ZnO-Kuersetin ve kimyasal yolla sentezlenmiş ZnO tanelerin oluşumu, çözeltideki renk değişiminden ve absorpsiyon spektrumunda karakteristik bir tepe noktası oluşumundan doğrulamıştır. Ayrıca, hazırlanan ZnO nanoparçacıklarının bant aralığı, ilerleyen zamanlarda fotokatalitik etkinliğinin olup olamayacağını belirlemek amacıyla reflektans ölçümleri (UV-Vis spektrofotometresi ile) kullanılarak tespit edilmiştir. XRD analizleri, üretilen nanotanelerin hekzagonal wurtzite yapıda ZnO kristallerinden oluştuğunu göstermiştir. SEM görüntüleri, ZnO ve ZnO-Kuersetin tanelerin morfolojik analizinde kullanılmıştır. ZnO ve ZnO-Kuersetin nanotanelerinin yüzeyindeki olası fonksiyonel gruplar FT-IR spektrumları ile ortaya çıkarılmıştır. Yapılan tüm analizler kuersetinin çinko oksit üretiminde indirgen madde olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca, çinko oksit tanelerinin yüzeyinde adsorblanmış olarak kalan kuersetinli kompozit yapının potansiyel bir fotokatalizör olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Yeşil Sentez, ZnO, Nanoparçacık, Doğa Dostu Üretim, Kuersetin

Kaynakça

1. Kalpana, V.N., Rajeswari, V.D., A Review on Green Synthesis, Biomedical Applications, andToxicity Studies of ZnO NPs, 2 (2018), 1-12.

2. Chan, Y.Y., Pang, Y.L., Lim, S., Chong, W, C., Facile green synthesis of ZnO nanoparticles using natural-based materials: Properties, mechanism, surface modification and application, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021), 105417.

3. Aldeen, T.S., Mohamed, H.E.A., Maaza, M., "ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 160, (2022),110313.

4. Acar, Ç.A., Green Synthesıs Of Zinc Oxide Nanoparticles Using Aqueous Extract Of Achiella Millefolium L.: In Vıtro Anti-Cancer Potential On Lung And Colon Cancer Cells, Turkish Journal of Health Science and Life, 4 (2021), 40-45.

5. Jeyaleela, G.D., Vimala, J.R., Sheela, S.M., Agila, A., Bharathy, M.S., Divya, M., Biofabrication of Zinc Oxide Nanoparticles using the Isolated Flavonoid from Combretum ovalifolium and its Anti-oxidative Ability and Catalytic degradation of Methylene blue Dye, Oriental Journal of Chemistry, 36 (2020), 655-664.

6. Ramalingam, V., Sathya, P. M., Srivalli, T., Mohan, H., Synthesis of quercetin functionalized wurtzite type zinc oxide nanoparticles and their potential to regulate intrinsic apoptosis signaling pathway in human metastatic ovarian cancer, Life Sciences, 309 (2022), 121022.

SODYUM KARBOKSİMETİL SELÜLOZ ÇÖZELTİLERİNİN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ: KONSANTRASYONUN ETKİSİ

Elif Toprak* & Berrin Ikizler

Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
toprakeliftoprak@gmail.com

Özet

Selüloz, D-glikoz biriminin tekrarı ile oluşan doğrusal zincirli bir polisakkarittir. Selülozun bir türevi olan karboksimetil selüloz, glikoz monomerlerinin bazı hidroksil gruplarına bağlı karboksimetil grupları (-CH_2-COOH) içeren bir polimerdir. Sodyum karboksimetil selüloz (CMC), kıvam arttırıcı, vizkozite yükseltici, bağlayıcı, stabilizatör ve jelleşme sağlayıcı özelliklerinden dolayı çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Kullanım alanı ve sektörel genişliğinden dolayı CMC polimerinin akış özellikleri oldukça büyük bir öneme sahiptir. Bu doğrultuda, bu çalışmada CMC polimerinin sulu çözeltilerinin reolojik özellikleri belirlenmiştir. Kütlece %0,1, %1, %2, %3 ve %4 olacak şekilde 5 farklı konsantrasyonda çözeltilerin plastik ve viskoelastik davranışı reometre ile incelenmiştir. Ayrıca tüm bu deneyler iki farklı molekül ağırlığına sahip CMC çözeltilerini için gerçekleştirilmiştir. Akış davranışının modellenmesi için 0,0005-5000 1/s aralığında geniş bir deformasyon hızı taranıp viskoziteleri ölçülmüştür. Ayrıca eşik kayma gerilimine sahip olup olmadıkları da kontrol edilmiştir. İlaveten CMC çözeltilerinin viskoelastik davranışı kayma gerilimi taraması (stress sweep) testleri ile incelenmiştir. Ardından kayma gerilimi tarama testlerinin doğruluğu ve gevşeme süresi analizi için ise 0.1-100 Hz aralığında frekans taraması (frequency sweep) yapılmıştır. Düşük molekül ağırlığına sahip CMC çözeltileri %2'den itibaren viskoelastik özellik gösterirken, yüksek molekül ağırlığına sahip çözeltiler >%1 konsantrasyonuna ulaştığında viskoelastik özellik göstermeye başlamıştır.

Problem Durumu

Sodyum karboksimetil selüloz (CMC), selülozun alkali ve kloroasetik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan bir türevidir [1-3]. Saflaştırılmış CMC, sıcak veya soğuk suda çözülebilen, toksik olmayan, kokusuz, biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerdir. CMC, gıda, kozmetik, deterjan vb. alanlarda yaygın olarak kullanılan polimerlerden biridir [1-4]. Vizkozite yükseltici, bağlayıcı, stabilizatör ve jelleştirme fonksiyonları sayesinde CMC, gıda, kâğıt, deterjan, boya, tekstil, ilaç ve kişisel bakım gibi çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır [1-4]. Kullanım alanı ve sektörel genişliğinden dolayı CMC polimerinin akış özellikleri oldukça büyük bir öneme sahiptir. Bu uygulamalarda kullanışlı olmalarını sağlayan en önemli özelliği ise düşük konsantrasyonda yüksek viskoziteye sahip olmasıdır [5].

Polimerlerin reolojik karakterizasyonu, polimer işlemede çok önemlidir. Deformasyon hızına bağlı olarak gerçekleştirilen viskozite ölçümleri, en sık kullanılan alan reolojik özelliklerden biridir. Viskozite ölçümleri özellikle ekipman tasarımları için önemlidir [6]. Deformasyon hızına karşılık ölçülen kayma gerilimi ve viskozite, kayma modülü, frekans taraması (frequency sweep), viskoelastikliğin bir

göstergesi olan depolama (storage) ve kayıp (loss) modülü ölçümleri gibi değişik reolojik ölçümler, çeşitli polimer sınıflarını tanımlamak veya ayırt etmek için kullanılabilir. Normal gerilim farkının ölçümleri, malzemeler veya süreçler hakkında önemli bilgiler sağlayabilir [6].

Bu nedenle CMC'nin reolojik özelliklerinin belirlenmesi son kullanım alanındaki özelliklerini tayin etmek için oldukça önemli bir rol oynar. Bu amaçla bu çalışmada değişik endüstrilerde yaygın kullanımı olan CMC'nin plastik ve viskoelastik reolojik özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada sodyum karboksimetil selülozun (CMC) sulu çözeltilerinin reolojik tayini yapılmıştır. İki farklı moleküler ağırlığa sahip CMC'ler ile kütlece %0,1, %1, %2, %3 ve %4 oranında olmak üzere 5 farklı konsantrasyonda çift distile edilmiş su ile çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin homojen hale getirilmesi için 1 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırılıp; daha sonra ise 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Çözeltiler deney yapılmadan önce 2 gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Hazırlanan polimer çözeltileri Thermo Scientific Haake Mars reometresi ile ölçülmüştür. Deneyler, çapı 35 mm, açısı 1 derece olan konik ve plakalı (cone&plate) ölçüm geometrisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler 25 derece sıcaklıkta yapılmış ve sıcaklık Peltier sıcaklık kontrol ünitesi ile sabit tutulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilere akış (flow curve), eşik kayma gerilimi (yield stress), kayma gerilimi taraması (stress sweep) ve frekans taraması (frequency sweep) testleri uygulanmıştır. Bütün testler çözeltinin stabilizasyonunu ve deneylerin doğruluğunu ispatlamak için iki kez yapılmıştır. Çözeltilerin şeffaflığını kontrol etmek amacıyla UV-Vis cihazıyla analizler yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

CMC çözeltilerinin akış davranışının belirlenmesi için, reolojik testler geniş bir deformasyon hızı aralığında (0,0005-5000 1/s) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kayma gerilimi (veya vizkozite) değerleri ile, değişik konsantrasyondaki örneklerin reolojik model denklemleri çıkarılmıştır. Akış testi grafikleri incelendiğinde, polimerler çözeltilerinin herhangi bir eşik kayma gerilimi değerine sahip olmadıkları görülmüştür. Ayrıca hız arttıkça kayma gerilimi değerlerinin üstel olarak artan yönde değişmesinden dolayı, örneklerin "üstel kurala (power law)" uyduğu saptanmıştır. İlaveten örneklerin 0,001-1000 1/s deformasyon hızı aralığında eşik kayma gerilimi testleri de yapılarak bulunan bu sonuç doğrulanmıştır.

Çözeltilerin viskoelastik özelliklerinin incelenmesi için öncelikle 0,001-100 Pa aralığında kayma gerilimi taraması ölçümleri yapılmış ve G' (depolama (storage) modülü) ve G'' (kayıp (loss) modülü) değerleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca örneklerin doğrusal viskoelastiklik aralığı da belirlenmiştir. Elde edilen tarama grafiklerinden yola çıkılarak, düşük molekül ağırlığına sahip CMC çözeltileri kütlece %2 konsantrasyondan itibaren viskoelastik özellik göstermiştir. Yüksek molekül ağırlığına sahip CMC çözeltileri ise, kütlece %0,1 olan konsantrasyonda viskoelastik özellik göstermemişken, %1 konsantrasyondan itibaren viskoelastik özellik göstermeye başlamıştır. Bu sonuçlara bağlı olarak polimerlerin molekül ağırlığının viskoelastik davranışlarda önemli bir rol oynamaktadır. G' ve G'' değerlerinin yanı sıra faz açısı değişim sonuçlarından da aynı sonuçlar teyit edilmiştir. Viskoelastik

modelin belirlenmesi için yapılan frekans tarama testleri, 0.1-100 Hz aralığında gerçekleştirilmiş; ve ölçümlerde kayma gerilimi taraması grafiklerinde, G' ve G'' değerlerinin doğrusal olarak kaldığı kayma gerilimi değerleri kullanılmıştır.

Frekans tarama testlerine bakılarak CMC çözeltilerinin "Maxwell" modeline uyan ideal viskoelastik sıvılar olduğu bulunmuştur. Ayrıca, polimerlerin gevşeme zamanı (relaxation time), frekans taraması testleri üzerinden incelenmiştir. G' ve G'' eğrilerinin kesiştiği noktalardan okunan değerler doğrultusunda oluşturulan grafiğe bakılarak, artan konsantrasyona bağlı olarak gevşeme zamanları da artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sodyum Karboksimetil Selüloz, Reoloji, Viskoelastik özellikler, Akış özellikleri

Kaynakça

[1] Lopez, C., Rogers, S., Colby, R., Graham, P., Structure of Sodium Carboxymethyl Cellulose Aqueous Solutions: A SANS and Rheology Study, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 53 (2015) 492–501.

[2] Lopez. C., Richering, W., Oscillatory Rheology of Carboxymethyl Cellulose Gels: Influence of Concentration and pH, Carbohydrate Polymers, 267 (2021) 118117.

[3] Behra, J.S., Mattsson, J., Cayre, O.J., Robles, E.S.J., Tang, H., Hunter, T.N., Characterization of Sodium Carboxymethyl Cellulose Aqueous Solutions to Support Complex Product Formulation: A Rheology and Light Scattering Study, ACS Appl. Polym. Mater., 1 (2019),344−358.

[4] Edali, M., Esmail, M.N., H. Vatistas, G.H., Rheological Properties of High Concentrations of Carboxymethyl Cellulose Solutions, Journal of Applied Polymer Science, 79 (2001) 1787–1801.

[5] Yang. X., Zhu, W., Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose Solutions", Cellulose, 14 (2007) 409– 417.

[6] Polychronopoulos, J., Polychronopoulos, N., Applied Polymer Rheology: Polymeric Fluids with Industrial Applications, John Wiley&Sons Inc., New Jersey, 2012.

FARKLI TÜR İNCİR YAPRAKLARININ EKSTRAKSİYONU VE ENKAPSÜLASYONU: EKSTRAKSİYON PARAMETRELERİNİN TOPLAM FENOLİK BİLEŞİK MİKTARINA VE ANTİOKSİDAN KAPASİTESİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Merve Deniz Köse*, Aslıhan Keleş & Şerife Şeref Helvacı

Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
mervedenizkose@gmail.com

Özet

Moraceae (Mulberry) familyasına ait çok yıllık bitki türü olan incir ağaçları (*Ficus Carica L.*) Dünyada en fazla Türkiye, A.B.D., Yunanistan ve İspanya'da yetişmektedir. Birleşmiş Milletler Tarım ve Gıda Örgütü (FAO)verilerinin son beş yıllık ortalama değerlerine göre Türkiye, yaklaşık 300 bin ton üretim ile Dünyadaki yaş incir üretiminin %26,7'sini karşılayarak ilk sırada yer almaktadır. Ülke genelinde ise %60,65 oran ile Aydın ili ilk sıradadır (Yüksel vd., 2020). İncirin meyvesi tüketilirken yaprağı ise tarım atığı olarak kabul edilmektedir.Ancak literatür araştırması, incir yaprağından katma değeri yüksek olan bazı flavonoidler, steroller ve aldehit, alkol, keton, ester, monoterpen, seskiterpen ve norizoprenoidler grubuna ait uçucu bileşiklerin izole edildiğini göstermiştir (Oliveira vd., 2009). Bu çalışmada, atık olarak nitelendirilen incir yaprakları kullanılarak ekstraksiyon parametrelerinin toplam fenol miktarına ve antioksidan kapasitesine etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda hem sarı incir (*Sarı Lop*) hem de kara incir (*Bursa Siyah İncir*) yapraklarının ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilip incir türünün etkisi de incelenmiştir. En yüksek fenolik bileşik miktarı ve antioksidan kapasitesine sahip özüt eldesi için ekstraksiyon koşulları optimize edilmiştir. Optimum koşullarda hazırlanan özüt ise sodyum aljinat ve kalsiyum klorür çifti kullanılarak enkapsüle edilecek ve özütün salım profili incelenecektir.

Problem Durumu

İnsan vücudunda çevresel faktörlere, genetik ve yaşam tarzı alışkanlıklarına ömür boyu maruz kalma sonucu serbest radikaller oluşur. Flavonoidler, sinnamik asit türevleri ve kumarinler gibi fenolik bileşikler, antioksidan kapasiteleri nedeniyle vücuttaki tüm hücreleri etkileyerek serbest radikallerin sağlığa zararlı etkilerini azaltır (Abdel-Rahman vd., 2021).Yapılan araştırmalar fenolik bileşiklerin hastalıklarda koruyucu etkilerini göstermektedir ve incir, bu fenolik bileşikler açısından zengin bir bitki türüdür (Conforti vd., 2012, Acay 2019).Bu nedenle, çalışmada incir yaprakları tarımsal bir atığı katma değerli ürün kaynağına dönüştürmek ve doğal biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonu için bitki kaynağı olarak seçilmiştir. Doğal biyoaktif bileşikler, terapötiklerden gıda katkı maddelerine kadar çeşitli alanlarda artan bir ilgi kazanmıştır. Bu biyoaktif bileşikler faydalı özelliklere sahip olsalar da düşük çözünürlük ve biyoyararlanım gibi problemler ve işlenmeleri sırasında karşılaşılan kararlılık (stabilite) problemleri nedeniyle uygulamaları sınırlıdır.Bu tür problemler, antioksidan aktivitelerinin kaybına neden olduğundan biyoaktif bileşiklerin kullanımını sınırlamaktadır. Karşılaşılan en büyük dezavantaj,

bileşiklerin kimyasal, fiziksel ve biyolojik koşullar gibi çevresel faktörlere duyarlı olmalarıdır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için genellikle bu doğal biyoaktif bileşiklerin enkapsüllenmesi önerilmektedir (Köse vd., 2019). Elde edilen fenolik bileşiklerce zengin özütler, biyopolimerler ile enkapsüle edilerek stabilitesi ve biyolojik özelliklerinin çevresel faktörlerden korunması ve ilaç formülasyonlarında kullanımının kolaylaştırılması hedefleniştir. Bu çalışmada, biyopolimer olan sodyum aljinat enkapsülasyon malzemesi olarak tercih edilmiştir.

Yöntem

İncir (*Ficus Carica* L.) yaprakları, Aydın'ın Germencik ilçesinde incir bahçesinden (37°52'44.0"N 27°36'22.7"E) toplanmıştır. Çalışmada, "Sarılop" ve "Bursa Siyah İnciri" olarak bilinen iki farklı incir türünün yaprakları incelenmiştir. Toplanan yapraklar distile su ile yıkandıktan sonra, oda sıcaklığında kurumaya bırakılıp sonra öğütülmüştür. Öğütülen yapraklar, toksik olmamaları nedeniyle, etanol, su ve etanol-su çözeltileri ile ekstrakte edilmiştir. Farklı ekstraksiyon koşullarında manyetik karıştırıcı kullanılarak özütler elde edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonunda karışım süzülüp yapraklar özütten ayrılmış; elde edilen özütlerdeki biyoaktif bileşiklerin stabilitesini muhafaza edebilmek için çözgenler, dönen buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış ve daha sonra dondurarak kurutma tekniği ile özütler toz haline getirilmiştir. Özütlerin karakterizasyonu, Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi ile yapılmıştır. Toplam Fenolik Bileşik Miktarı Folin-Ciocalteu ayıracı kullanılarak gallik asit cinsinden, antioksidan Kapasitesi de ABTS ((2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)) yöntemi kullanılarak Troloks cinsinden belirlenmiştir (Rodriguez-Carpena vd., 2011).

Hazırlanan özüt, sodyum aljinat solüsyonuna eklenmiş ve karışım, homojen solüsyon elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan çözelti, kalsiyum klorür çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. Gerçekleşen çapraz bağlanma nedeniyle özüt yüklü sodyum aljinat boncukları hazırlanmıştır. Enkapsüle edilen özüt ve edilmeyen özüt üzerinde de karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek doğal biyoaktif bileşiklerin etkinliği araştırılmaktadır. Aynı zamanda enkapsüle edilen özütlerde salım çalışmaları da gerçekleştirilecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan ön çalışmalar sonucunda etkin ekstraksiyon koşullar olarak çözgen konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi, katı: sıvı oranı ve ekstraksiyon sıcaklığı belirlenmiştir. Bu koşulların ve incir bitkisinin türünün toplam fenolik bileşik miktarına ve antioksidan kapasitesine olan etkileri incelenmiştir. Yılın aynı zamanında toplanan sarı ve kara incir yapraklarında yapılan çalışmalar sonucunda toplam antioksidan kapasitesi 5 - 55 mg Troloks/ g bitki; toplam fenolik bileşik miktarının 0,3-5 mg Gallik Asit/ g bitki aralıklarında değiştiği gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda toplam fenolik bileşik miktarı ve antioksidan kapasitesi değerlerinin bitki türü ile çok değişmediği gözlenmiştir. Aynı koşullarda yapılan deneylerde farklı türlerde yakın değerlere ulaşılmıştır. Ekstraksiyon koşulları içerisinde katı: sıvı oranının en büyük etkiyi yaptığı gözlenmiştir. Sarı incir yapraklarında 0,01 g katı/ ml sıvı oranında 60 °C'de 24 saat süreyle gerçekleştirilen deneysel çalışmada toplam antioksidan kapasitesi ve toplam fenolik bileşik miktarı, sırasıyla 50,73mg Troloks/g bitki ve 5,36 mg Gallik Asit/ g bitki değerlerine ulaşılırken aynı ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinde 0,1 g katı/ml sıvı oranında

çalışıldığında bu değerlerin 5,32 mg Troloks/g bitki ve 0,30 mg Gallik Asit/ g bitki olarak düşüş gösterdiği görülmüştür. Aynı koşullarda kara incir yapraklarında toplam antioksidan kapasitesi ve toplam fenolik bileşik miktarı; sırasıyla 52,20 mg Troloks/g bitki ve 6,84 mg Gallik Asit/ g bitki değerlerine ulaşılırken aynı deney koşullarında 0,1 g katı/ml sıvı oranında çalışıldığında bu değerlerin 5,02 mg Troloks/g bitki ve 0,60 mg Gallik Asit/ g bitki değerlerine düştüğü görülmüştür. Konyalıoğlu ve arkadaşlarının (2005) yaptığı çalışmada su ile yapılan incir yaprağı ekstraksiyonunda toplam fenolik bileşik miktarı 6,909 ± 0,108 mg Gallik Asit/ g bitki ve antioksidan kapasitesinin ise 23,507 ± 1,154 mM (veya 10,66 ± 0,52 mg) tokoferol/ g bitki olarak verilmiştir.

En yüksek toplam fenolik bileşik ve antioksidan kapasitesine ulaşılan optimum ekstraksiyon koşullarında elde edilen özütlerin stabilitesinin korunması için sodyum aljinat ve kalsiyum klorür ile enkapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu enkapsülasyon ile özüt içerisinde bulunan doğal biyoaktif bileşiklerin stabilitesinin korunması beklenmektedir. Enkapsüle edilen özüt ve edilmeyen özüt üzerinde de karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek doğal biyoaktif bileşiklerin etkinliği incelenecektir. Aynı zamanda enkapsüle edilen özütlerde salım çalışmaları gerçekleştirilecektir.

Teşekkür: Bu çalışma BAP 28483 nolu Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmektedir. Çalışma kapsamındaki FTIR analizleri ve liyafilizatörde gerçekleştirilen kurutma işlemleri Dokuz Eylül Üniversitesi Efes Meslek Yüksek Okulunun Selçuk Yerleşkesindeki Araştırma Laboratuvarlarında Öğretim Görevlisi Dr. Şelale Öncü Glaue, Dr. Öğretim Üyesi Tolga Akcan ve Öğretim Görevlisi Barış Can Körükçü'nün izin ve katkılarıyla gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İncir yaprağı, ekstraksiyon, antioksidan kapasitesi, fenolik bileşikler,doğal biyoaktif bileşikler, enkapsülasyon, biyopolimer, salım profili

Kaynakça

Abdel-Rahman, R., Eglal Ghoneimy, Abeer Abdel-Wahab, Nehal Eldeeb, Marwa Salem, Eman Salama, ve Talaat Ahmed. 2021. "The therapeutic effects of *Ficus Carica* extract as antioxidant and anticancer agent", South African Journal of Botany 141:273-77.

Acay, H. 2019. "Biosynthesis And Characterization Of Silver Nanoparticles Using Fig (*Ficus Carica L.*) Leaves: A Potential Antimicrobial Activity", Applied Ecology and Environmental Research, 17(6), 13793-13802.

Conforti, F., G. Menichini, L. Zanfini, R. Tundis, G. A. Statti, E. Provenzano, F. Menichini, F. Somma, ve C. Alfano. 2012. "Evaluation of phototoxic potential of aerial components of the fig tree against human melanoma". Cell Proliferation 45(3):279-85.

Konyalıoğlu, Sibel, Hüsniye Sağlam, ve Bijen Kivçak. 2005. "α-tocopherol, flavonoid, and phenol contents and antioxidant activity of Ficus carica leaves". Pharmaceutical Biology 43(8):683-86.

Köse, M.D., Başpınar, Y., ve Bayraktar, O. 2019. "Electroencapsulation (Electrospraying & Electrospinning) of Active Compounds for Food Applications". Current Pharmaceutical Design 25(16):1881-88.

Oliveira, Andreia P., Patrícia Valentão, José A. Pereira, Branca M. Silva, Fernando Tavares, ve Paula B. Andrade. 2009. "Ficus carica L.: Metabolic and biological screening". Food and Chemical Toxicology 47(11):2841-46.

Rodríguez-Carpena A., Javier-Germ, David Morcuende, María-Jes Us Andrade, Petri Kylli, ve Mario Est Evez. 2011. "Avocado (Persea americana Mill.) Phenolics, In Vitro Antioxidant and Antimicrobial Activities, and Inhibition of Lipid and Protein Oxidation in Porcine Patties". J. Agric. Food Chem 59:5625-35.

Yüksel, N., Vural E., Sürmen M., Adnan A. 2020. "İncir Ağaçlarının (*Ficus Carica L.*) Yapraklarından Elde Edilen Bitki Çayının Bazı Özelliklerinin Araştırılması". Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 9(3):1040-47.

SABİTLENMİŞ KATALİZÖRLER KULLANARAK SÜREKLİ AKIŞ ALTINDA ÇALIŞAN BİR FOTOKATALİTİK REAKTÖR SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Berrin Ikizler* & Mevlüde Sümer Peker

Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
berrin.ikizler@ege.edu.tr

Özet

Süspansiyon olarak kirlilik ortamı içerisinde dağıtılmış nano parçacıklar ile karşılaştırıldığında, yüzeyler üzerine kaplanmış katalizörlerin fotoreaksiyon sonrası sistemden uzaklaştırılmaları oldukça kolaydır. Her ne kadar toz formundaki katalizörlere kıyasla yüzey alanları düşük olsa da, bir yüzeye tutturulmuş katalizörler endüstriyel alanlardaki kullanım açısından daha avantajlıdır. Bu nedenle, akış tipi fotokatalitik reaktörler ile sabitlenmiş katalizörlerin bir arada kullanıldığı sistemler yeni geliştirilmekte olup kesikli reaktörlere alternatif olarak incelenmektedir. Bu çalışmada, yeni bir sürekli akışlı fotokatalitik reaktör tasarlanmış ve dikdörtgen en kesitli akım kanalının alt duvarı görevi gören substratlar üzerinde ZnO nanoçubukların büyütülmüştür. Hareketsizleştirilmiş ZnO nanoçubukların fotokatalitik etkinlikleri, bir model boya olan metil turuncusunun fotokatalitik renk giderme kinetiği araştırılarak değerlendirildi. Reaktörün verimliliği öncelikle atık suyun reaktörde kalma süresine bağlı olup bu da reaktör hacmine ve akış hızına bağlıdır. Bu doğrultuda, kirletici akış hızının ve UV ışınlama süresinin model boyanın fotodegradasyonu üzerindeki etkisi detaylı araştırılmıştır. Ek olarak, akım sırasında ZnO nano çubukların kararlılığı, yani olası çözünme ve kırılma davranışı, farklı akış hızları altında incelenmiş ve çinko iyonlarından kaynaklanan ikincil kirlilik olasılığı araştırılmıştır.

Problem Durumu

Su kirliliğinin arıtımında, halihazırda çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır [1]. Kullanılan bu su arıtma teknolojilerinin kendine özgü avantajları bulunsa da, ya mevcut kirleticileri tamamen yok edememe ya da ikincil bir kirlilik yaratma gibi dezavantajları bulunmaktadır [1-2]. İleri oksidasyon prosesleri, mevcut su arıtma teknolojilerine alternatif olarak düşünülen yeni teknolojilerden biridir. Yarı iletken fotokatalitik malzeme dışında hiçbir ek kimyasalın gerekmediği bu fotokatalitik bozunma prosesleri, düşük enerji gereksinimi, düşük sıcaklık ve basınç şartlarında çalışması, oldukça fazla çeşit kirleticide kullanılabilmesi ve kirlilikleri tamamen yok edebilmesi gibi birçok avantaja sahiptir [3]. Fotokatalitik bozunma işlemi, UV ışığı altında, bir yarı iletkenin elektronlarının (e-), valans bandından iletken bandına uyarılarak, valans bandında pozitif yüklü boşluklar (h+) bırakmasını içerir. Bu e-/h+ yük ayrımı bir dizi redoks reaksiyonuna neden olur ve kirleticilerin tam mineralizasyonu ile sonuçlanır [2]. Görünür bölgeye çok yakın bölgelerde fotokatalitik aktivite göstermesi, ısıl kararlılığı, toksin olmayışı ve birçok boyar maddenin ve mikroorganizmaların gideriminde daha etkin olması nedeniyle, ZnO yoğun olarak çalışılan fotokatalizörlerden biri olmuştur [4]. Fotokatalitik reaksiyonlar çoğunlukla katalizörlerin süspansiyon olarak bir ortam içerisinde

dağıtıldığı kesikli reaktörlerde gerçekleştirilir. Ancak, bir destek/yüzey üzerine tutturulmuş yarı iletken katalizörlerin kullanıldığı sürekli akışlı reaktörler endüstriyel alanlardaki kullanım açısından daha avantajlıdır [5-6]: daha küçük reaktör boyutlara sahiptir, daha az yer kaplar, daha az arıtma süresi tüketir ve büyük miktarda atık suyu sürekli olarak arıtabilir. Dolayısı ile akış altında çalışan fotoreaktörler ve bir yüzey üzerine tutturulmuş fotokatalizörlerin kullanımı yeni ve güncel bir konudur. Bu nedenle bu çalışmada, prototip bir sürekli akış altında çalışan fotokatalitik reaktörü, dikdörtgen bir kanalın alt duvarı görevi gören altlıklar üzerinde ZnO nanoçubukların büyütülmesiyle tasarlanmıştır. Değişik akış hızları altında metil turuncusu kirliliğinin UVA ışını altında fotokatalitik olarak giderilmesi incelenmiş ve naomalzemede oluşan olası hasar tespit edilmiştir.

Yöntem

Sürekli akış fotoreaktörü Teflon malzemeden inşa edilmiş olup dikdörtgen enkesit alanına sahiptir. Tam gelişmiş akım şartlarını sağlamak için kanalın uzunluğu 45 cm olarak ayarlanıp, sıvı filmin akacağı enkesit alanın yüksekliği ise mümkün olabildiğince düşük tutulmuştur. Katalizör filmi ile kaplanmış altlık kanalın alt tabanına yerleştirilir. Metil turuncusu (MT) model kirlilik olarak seçilmiştir ve bir peristaltik pompa yardımıyla katalizör yüzeyinin üzerinden devamlı sirküle edilir. Adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için 30 dakika karanlıkta MT sirkülasyonu sonrası, kanalın üzerine maksimum şiddeti 365 nm olan bir UVA lambası yerleştirilir. MT solüsyonu önceden belirlenen akış hızlarında reaktörde dolaştırıp fotoreaksiyon başlatılır ve değişik zaman aralıklarında numune alınarak MT konsantrasyonundaki değişiklik saptanır. Ayrıca, reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinden çözünme olup olmadığı atomik absorpsiyon spektrofotometre ölçümleriyle belirlenir. Fotokatalizör olarak cam yüzeyler üzerinde büyütülmüş ZnO nanoçubukları kullanılmıştır. Üretim, sol/jel ve hidrotermal yöntemleri bir arada kullanılarak yapılmıştır [7]. Özetle, ZnO koloitleri dönel kaplama tekniği ile cam yüzeyler üzerine kaplanıp, kurutma ve kalsinasyon işlemleri sonrası ince ZnO filmine dönüşmesi sağlanır. Üzerleri ZnO filmi kaplı yüzeyler, [Zn(OH)4]-2 kompleks çözeltisi içerisinde 90°C'de gerçekleştirilen reaksiyon ile ZnO nanoçubuklarının büyümesi sağlanır. Plakaların yüzeyinde elde edilen ZnO nano çubuklarının morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, kristal yapısı ise X-ışını kırınımı (XRD) cihazı ile saptanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, dikdörtgen en kesit alanına sahip sürekli akışlı bir fotokatalitik reaktör prototipi tasarlandı. Cam yüzey üzerine tutturulmuş ZnO nano çubukları kanalın alt tabanına yerleştirilerek üzerinden ince bir film olarak kirli suyun sirküle edilmesi sağlanmıştır. CNC tezgahta yapılan işleme ile cam plakalar kanalın tabanına yerleştirildiğinde yükseklik farkı olmayacak şekilde oyulmuştur. MT çözeltisi, 0.55, 1.70, 3.30, 5.40 ve 9.90 cm3/s hızlarında sistemde sirküle edilerek, su hızının etkisinin boyar madde giderimine etkisi incelenmiştir. Değişik zaman aralıklarında alınan numunelerin konsantrasyonu UV spektrofotometre ölçümleri ile belirlenmiştir.

İlk aşama olarak, ZnO nanoçubukları sol/jel ve hidrotermal yöntemler bir arada kullanılarak cam yüzeyler üzerinde başarı ile büyütülmüştür. SEM görüntüleri, altıgen kesitli, yüzeye dik, birbirine oldukça paralel ve yüksek sayı yoğunluğuna sahip ZnO nano çubuklarının elde edildiğini kanıtlamıştır.

İlaveten, sentezlenen nano çubukların SEM görüntüleri üzerinden yapılan boyut analizleri neticesinde ortalama çubuk çapı ~100 nm ve ortalama çubuk boyu ~4 µm bulunmuş ve ortalama çubuk dağılım yoğunluğu ~5x10^9 #/cm2 olarak ölçülmüştür. Hem çekirdek filminin hem de bu çekirdek filmi üzerinden büyüyen ZnO nano çubuklarının XRD analizleri, her iki tabakanında JCPDS XRD katalog no 36-1451'e uyduğu yani üretilen nanoçubukların hekzagonal wurtzite yapıda ZnO kristalleri olduğunu göstermiştir. XRD analizleri ayrıca, nano çubuklardaki en belirgin kristal büyüme yönünün (0001)-düzlemi olduğunu, bu da boy yönündeki büyümenin diğer tüm yönlerdeki kristal büyümelere göre daha baskın olduğunu kanıtlamıştır. İkinci aşamada ise, yüzey üzerine tutturulmuş ve yüzeye dik yönde büyütülmüş nano çubukların fotokatalizör olarak etkinlikleri tespit edilmiştir. Yüzey üzerine sabitlenmiş ZnO fotokatalizörü ile maksimum boyar madde giderim verimi, 0.55-3.3 cm3/s gibi düşük akış hızı koşullarında elde edilir. Makro ölçekli sürekli akışlı fotokatalitik reaktörlerin başarılı çalışması için ön koşul, reaksiyon koşulları altında katalizör kaplamasının kimyasal ve hidrodinamik kararlılığıdır. 30 saatlik reaksiyon süresinden sonra nanoçubuklardan çözünme miktarı 2,3 mg/L mertebesindedir.

Anahtar Kelimeler: Sürekli Akış Reaktörleri, Fotokatalitik Su Arıtımı, İnce filmler, ZnO

Kaynakça

[1] Sahoo, C., Panda, B.B., Gupta, A.K., Design Aspects of a Continuous Flow Photocatalytic Reactor and its Application to Degrade Methylene Blue and Textile Wastewater, Chemistry Select, 7 (2022) e202201179.

[2] Binjhade, R., Mondal, R., Mondal, S., Continuous photocatalytic reactor: critical review on the design and performance, Journal of Environmental Chemical Engineering, 10 (2022) 107746.

[3] Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., Li, L., Fu, Y., Li, B., Zhang, M., Qin, L., Liu, S., Yang, L., Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment, Chemosphere, 275 (2021) 130104.

[4] Ong, C.B., Ng, L.Y:, Mohammad, A.W., A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81(1) (2018) 536-551.

[5] Fernandez-Perez, A., Rodríguez-Casado, V., Valdés-Solís, T., Marbán, G., A new continuous flow-through structured reactor for the photodegradation of aqueous contaminants, Journal of Environmental Chemical Engineering, 6 (2018) 4070-4077.

[6] N. C. Neyt, D. L. Riley, Application of reactor engineering concepts in continuous flow chemistry: a review, React. Chem. Eng.,6 (2021) 1295–1326.

[7] İkizler, B., Peker, S.M., Effect of the seed layer thickness on the stability of ZnO nanorod arrays, Thin Solid Films, 558 (2014), 149-159.

KARA (BURSA SİYAH) İNCİR YAPRAĞI EKSTRAKSİYONU VE BİYO-SODYUMSİLİKAT KULLANILARAK SİLİKA TANELERİNİN YEŞİL SENTEZİ

Aslıhan Keleş [1,*], Merve Deniz Köse [1], Şelale Öncü Glaue [2], Tolga Akcan [2] & Şerife Şeref Helvacı [1]

[1] Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
[2] Gıda Teknolojisi Dokuz Eylül Üniversitesi
aslihankeles99@gmail.com

Özet

Yeşil sentez yöntemleri, çevresel etkileri minimize eden,sürdürülebilirliği destekleyen ve son yıllarda gelişen tane üretim stratejileridir. Bu çalışmada, sürdürülebilir bir yaklaşımı benimseyen bu sentez yönteminde, tarımsal ve endüstriyel doğal atıklar hammadde olarak değerlendirilmiş, katma değeri yüksek ürünler üretilmesi hedeflenmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında endüstriyel bir atık olan pirinç kabuğu külü, zengin silikat içeriği nedeniyle ekstraksiyon yöntemiyle biyo sodyum silikat çözeltisi üretiminde hammadde olarak değerlendirilmiştir: NaOH çözeltisi çözgen olarak kullanılmış, ve pirinç kabuğu külünden biyo sodyum silika çözeltisi, grubun daha önceki çalışmalarında belirlenen optimum koşullarda üretilmiştir (Yener ve Helvacı, 2015) . Metal oksit tanelerinin sentezinde bitkisel ekstraktların yeşil üretim yöntemlerinde kullanılma amaçları, içermiş oldukları yüksek miktarda fenolik bileşikler ve antioksidan kapasiteleri sayesinde mükemmel bir stabilizatör, taşıyıcı ve indirgen madde özelliğine sahip olmalarıdır. Silika tanelerinin yeşil sentezinde incir yaprağı özütlerinin kullanıldığı bir araştırmaya literatürde rastlanmadığından bu çalışmanın ikinci aşamasında kara (Bursa siyah) incir yaprağından yüksek fenol bileşimine ve antioksidan kapasitesine sahip özütlerin elde edildiği optmum ekstraksiyon koşulları saptanmıştır. Çalışmanın üçüncü aşamasında, belirlenen optimum ekstraksiyon koşulunda üretilen incir yaprağı özütü stabilizatör ve indirgeyici madde ve biyo-sodyum silikat çözeltisi de silika hammaddesi olarak kullanılmış, biyo silika taneleri yeşil sentez yöntemi ile üretilmiştir.

Problem Durumu

Pirinç kabuğu, pirinç üretim sürecinde ortaya çıkan tarımsal bir atıktır. Kabuk yakıldığında ise endüstriyel bir atığa dönüşür; pirinç kabuğu külü endüstrinin birçok alanında kullanılabilir. Zengin silikat içeriği nedeniyle pirinç kabuğu ve külü, son yıllarda biyo sodyum silikat üretiminde kullanılmaya başlanmıştır (Supiyani vd., 2022): NaOH çözeltisi çözgen olarak kullanılır, ekstraksiyon yöntemi ile pirinç kabuğu külünden biyo sodyum silika elde edilir (Yener ve Helvacı, 2015). Pirinç kabukları biyolojik olarak parçalanabilen doğal bir malzeme olmasına rağmen, genellikle düzensiz depolama veya yanlış atık yönetimi nedeniyle çevre kirliliğine yol açabilmektedir. Pirinç kabukları atık olarak değerlendirilmekte veya uygun olmayan şekillerde bertaraf edilmektedir. Bu durum, çevresel sorunlara ve kaynak israfına neden olmaktadır.

Aynı şekilde incir yaprakları da doğada yaygın olarak bulunan ve genellikle atık olarak görülen bir malzemedir. Bu yapraklar, tam olarak değerlendirilmemektedir. Hem sarı hem de kara (Bursa siyah) İncir yaprakları, biyoaktif bileşikler ve antioksidanlar açısından zengindir (Conforti vd., 2012, Acay 2019). Bu bileşenler, flavonoidler, sinnamik asit türevleri ve kumarinler gibi fenolik bileşiklerdir ve antioksidan kapasiteleri nedeniyle vücuttaki tüm hücreleri etkileyerek serbest radikallerin sağlığa zararlı etkilerini azaltır (Abdel-Rahman vd., 2021). Yapılan araştırmalar fenolik bileşiklerin hastalıklarda koruyucu etkilerini göstermektedir. Ayrıca incir yaprakları ve elde edilen özütleri, içermiş oldukları yüksek miktarda fenolik bileşikler ve antioksidan kapasiteleri sayesinde mükemmel bir stabilizatör, taşıyıcı ve indirgen madde özelliğine sahiptirler. Bu nedenle metal oksit tanelerinin yeşil üretim yöntemleri ile sentezinde kullanılılabilirler. Özetle, yapraklardan elde edilen katma ve teknolojik değerleri yüksek ürünler, farmasötik, kozmetik, gıda ve tane üretim endüstrilerinde potansiyel uygulamalara sahiptir. Ancak, bu ürünler göz ardı edilmekte ve incir yaprakları döküldükleri yerlerde toprağa karışarak yok olmakta veya çöp olarak değerlendirilmektedir.

Bu çalışmada sırasıyla silika ve fenolik bileşik içeriği açısından zengin pirinç kabuğu külü ve kara (Bursa siyah) incir yaprakları gibi atıkların katma ve teknolojik değerleri yüksek ürünlere dönüştürülme kapasitelerinin değerlendirilmesi ve yaprak özütlerinin silika tanelerinin yeşil sentezindeki etkinliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Yöntem

Biyo sodyum silikat çözeltisi öğütülen pirinç kabuğu külü a) doğrudan kullanılarak ve b) HCl ile muamele edilerek üretilmiştir. Her iki küle, NaOH çözeltisi eklenmiş, 3 sa. ve 95°C sıcaklıkta geri akım altında manyetik karıştırıcıdakarıştırılmıştır. Üretilen biyo sodyum silikat çözeltileri süzülmüş, bileşimleri ICP analizi ile belirlenmiş, silika tanelerinin sentezinde kullanılmak üzere +4°C'de saklanmıştır. Kara (Bursa siyah) incir yaprağı özütü, Aydın'ın Germencik ilçesindeki incir bahçesinden toplanan, yıkanıp oda sıcaklığında kurutulan ve öğütülen yapraklarından üretilmiştir: Yapraklar belirli bir katı: sıvı oranında etanol, su veya etanol-su karışımları ile karıştırılmış; değişik ekstraksiyon süre ve sıcaklıklarında özüt sentezlenmiştir. Çözgen tipi, sıcaklık, süre ve katı:sıvı oranı değiştirilerek optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiştir. İşlem sonunda elde edilen özütlerdeki biyoaktif bileşiklerin stabilitesini koruyabilmek için çözgenler, dönen buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış, sonra dondurarak kurutma tekniği ile özütler toz haline getirilmiştir. Silika taneleri, yaprak özütüne/çift distilesuya biyo sodyum silikat çözeltisi, setil trimetil amonyum bromide(CTAB), asit veya bazik katalizör eklenerek 60oC sıcaklıkta karıştırılarak geri akım altında değişik reaksiyon sürelerinde (12-24 sa) üretilmiştir. Özütlerin ve tanelerin karakterizasyonları, Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR); toplam antioksidan kapasiteleri ve fenolik bileşik miktarları UV spektrofotometrelerinde tayin edilmiştir. Toplam antioksidan kapasitesi, ABTS ((2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)) yöntemi ile Troloks; toplam fenolik bileşik miktarı, Folin-Ciocalteu ayıracı kullanılarak gallik asit cinsinden belirlenmiştir (Rodriguez-Carpena vd., 2011).

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Silika bileşimi açısından zengin tarımsal atıklar, silika taneciklerinin sentezinde öncü olarak kullanılır. Bu atıkları kullanmanın temelavantajı, her hasat mevsiminin sonunda bol miktarda bulunması ve bu atıkları kullanan tane sentez yöntemlerinin diğer yöntemlere göre her zaman ekonomik olmasıdır (Karande vd., 2021). Bu nedenle,tarımsal atık olan pirinç kabuğunu 700oC'de yakarak SiO_2 açısından zengin siyah bir kül olarak üretilen pirinç kabuğu külü, RHA bu çalışmada silika sentezi için öncü olarak seçilmiştir. RHA, Edirne İpsala Bölgesinden Erdoğanlar Gida Sanayi ve Tic. Ltd. Şti. tarafından tedarik edilmiştir. RHA'nın ICP analizi, ağırlıkça %93 SiO_2 ve eser miktarda diğer metal oksitleri içerdiğini göstermiştir. Ekstraksiyon yöntemiyle sentezlenen biyo silikat çözeltilerinin ise ağırlıkça %48-%53 SiO_2 içerdiği belirlenmiştir.

Bu çalışma, biyo sodyum silikat üretilmesinin ardından, fenolik bileşiklerce zengin incir yaprağı özütünün optimum ekstraksiyon koşullarının belirlenmesini, yeşil proseslerle silika tanelerinin üretilmesini; karakterizasyonlarını, toplam antioksidan ve fenolik bileşik miktarlarının belirlenmesini içermektedir. Bu çalışma kapsamında tarımsal atıkların (incir yaprakları ve pirinç kabuğu külü) katma değeri yüksek ürünlere [(a) incir yapraklarından fenolik bileşiklerce zengin ekstrakt eldesi, (b) biyo sodyum silikat çözeltisinden yeşil yöntemle silika tanelerinin üretimi] dönüştürülmesi, dolayısıyla yeni inovatif ürünlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

İncir yapraklarından fenolik bileşiklerce zengin özütlerin eldesikonusunda yapılan ön çalışmalar, çözgen konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi, katı: sıvı oranı ve ekstraksiyon sıcaklığının etkili ekstraksiyon parametreleri olduğunu göstermiştir. Bu parametrelerin toplam fenolik bileşik miktarına ve antioksidan kapasitesine etkileri araştırılmıştır. Özütlerin toplam antioksidan kapasiteleri, TAK 5 –52.2 mg Troloks/ g bitki; toplam fenolik bileşik miktarlarının, TFM 0,6-6.84 mg Gallik Asit/ g bitki aralıklarında değiştiği gözlenmiştir. Ekstraksiyon işleminde katı: sıvı oranının en etkili parametre olduğu belirlenmiştir. 0,01 g katı/ ml sıvı oranında 60 °C'de 24 saat süreyle gerçekleştirilen incir yapraklarının ekstraksiyon işlemi sonrasında elde edilen özütün TAK ve TFM, sırasıyla 52,20 mg Troloks/g bitki ve 6,84 mg Gallik Asit/ g bitki değerlerine ulaşılırken aynı deney koşullarında 0,1 g katı/ml sıvı oranında çalışıldığında bu değerlerin 5,02 mg Troloks/g bitki ve 0,60 mg Gallik Asit/ g bitki değerlerine düştüğü görülmüştür. Konyalıoğlu ve arkadaşları (2005), çözgen olarak su kullandıklarında yaprak özütünün TAK değerini 10,66 ± 0,52 mg (veya 23,507 ± 1,154 mM) tokoferol/ g bitki; TFM 6,909 ± 0,108 mg Gallik Asit/ g bitki olarak bulmuşlardır.

Optimum ekstraksiyon (0.01 g katı/ml sıvı, 60oC,24 sa.) koşullarında elde edilen özüt (TAK : 52,20 mg Troloks/g bitki, TFM: 6,84 mg Gallik Asit/ g bitki), stabilizatör, taşıyıcı ve indirgen madde olarak yeşil yöntemle silika tanelerinin üretilmesinde kullanılmıştır. Biyo sodyum silikat çözeltisi de silika kaynağıdır. Sentez ve karakterizasyon çalışmaları devam etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kara incir yaprağı, ekstraksiyon, antioksidan kapasitesi, fenolik bileşikler, tane sentezi, yeşil sentez, silika, sodyum silikat

Kaynakça

Abdel-Rahman, R., Eglal Ghoneimy, Abeer Abdel-Wahab, Nehal Eldeeb vd. 2021. "The therapeutic effects of Ficus Carica extract as antioxidant and anticancer agent", South African Journal of Botany 141:273-77.

Acay, H. 2019. "Biosynthesis And Characterization Of Silver Nanoparticles Using Fig (Ficus Carica L.) Leaves: A Potential Antimicrobial Activity", Applied Ecology and Environmental Research, 17(6), 13793-13802.

Conforti, F., G. Menichini, L. Zanfini, R. Tundis, G. A. Statti, vd., 2012. "Evaluation of phototoxic potential of aerial components of the fig tree against human melanoma". Cell Proliferation 45(3):279-85.

Karande, S. D., Jadhav, S. A., Garud, H. B., Kalantre, V. A., Burungale, S. H., Patil, P. S. 2021." Green and sustainable synthesis of silica nanoparticles". Nanotechnology for Environmental Engineering 6:29.

Konyalıoğlu, Sibel, Hüsniye Sağlam, ve Bijen Kivçak. 2005. "α-tocopherol, flavonoid, and phenol contents and antioxidant activity of Ficus carica leaves". Pharmaceutical Biology 43(8):683-86.

Rodríguez-Carpena A., Javier-Germ, David Morcuende, María-Jes Us Andrade, Petri Kylli, ve Mario Est Evez. 2011. "Avocado (Persea americana Mill.) Phenolics, In Vitro Antioxidant and Antimicrobial Activities, and Inhibition of Lipid and Protein Oxidation in Porcine Patties". J. Agric. Food Chem 59:5625-35.

Supiyani, Agusnar, H., Sugita, P., Nainggolan, I., 2022. "Preparation sodium silicate from rice husk to synthesize silica nanoparticles by sol-gel method for adsorption water in analysis of methamphetamine", South African Journal of Chemical Engineering 40:80-86.

Yener, H.B ve Helvacı, Ş.Ş. 2015." Effect of synthesis temperature on the structural properties and photocatalytic activity of TiO2/SiO2 composites synthesized using rice husk ash as a SiO2 source, 140, 84–93

KALSİNE EDİLMİŞ MİDYE KABUĞU İÇEREN G-C_3N_4/MOF KOMPOZİT FOTOKATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AKTİVİTELERİNİN DİURON'UN FOTOKATALİTİK OKSİDASYONUNDA TEST EDİLMESİ

Nazire Merve Akbaş Güney & Meral Dükkancı*

Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
meral.dukkanci@ege.edu.tr

Özet

Mikroorganik kirleticiler su kaynaklarının verimli kullanılmasındaki en büyük engeldir. Ancak birçoğu tarım sektöründe önemli rollere sahiptir. Örneğin, Diuron (DRN) fenilüre ailesinden bir herbisittir ve tarımda yabani otların çıkmasını baskılamak için kullanılır. Diuronun toprakta yaklaşık 300 günlük bir yarılanma ömrü ile son derece tehlikeli ve kalıcı olduğu bilinmektedir. Atık sulardan bu mikroorganik kirleticilerin uzaklaştırılması canlı yaşamı ve sürdürülebilir üretim için oldukça kritiktir. Bu tür mikroorganik kirleticiler atık sudan adsorpsiyon, biyolojik işlemler ve oksidasyon işlemleri ile uzaklaştırılabilir. Birçok yöntem arasında fotokatalitik oksidasyon yüksek verimi ve düşük maliyeti yüzünden en tercih edilebilir yöntemdir. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde seçilen katalizör büyük öneme sahiptir. Bu projede midye kabuğu ile desteklenmiş g-C_3N_4/MOF üçlü kompozit fotokatalizörleri hazırlanmış ve aktiviteleri Diuron içeren atık su üzerinde test edilmiştir. Hazırlanan katalizörler, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Fourier transform infrared spectrometre (FTIR) ve azot adsorpsiyon çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Fotokatalitik oksidasyona çözelti pH'ı etkisi incelenmiş ve oksidasyonda aktif rol alan reaktifler belirlenmeye çalışılmıştır.

Problem Durumu

Tüm canlıların sağlıklı bir yaşam sürmesi için gerekli şartların başında çevre kirliliğinin azaltılması gelmektedir. Bu sebeple çevre kirliliğini azaltmaya yönelik çalışmalar her gün artmaktadır. Bu çalışmada, amaç mikroorganik kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonunun kalsine edilmiş midye kabuğu destekli g-C_3N_4/MOF kompozit fotokatalizörleri üzerinde araştırılmasıdır. Diuron (DRN), tarımda yaygın bir şekilde kullanılan bir herbisittir. DRN toprakta, tortularda ve suda bulunabilen ve yüksek dayanıklılığı nedeniyle insan maruziyeti için önemli bir potansiyel tehdide sahip aktif bir kirleticidir (Binh vd., 2022). Ayrıca solunum ve sindirim sistemleri Diuron'dan olumsuz etkilenebilir (Vieira vd., 2022). Hayvan modellerini kullanan çalışmalar, Diuron'a maruz kalmanın yavruların kilo vermesine, büyüme problemlerinin geliştirmesine ve karaciğer dokularında hasara neden olduğunu göstermiştir. Olumsuz etkileri nedeniyle, sucul ortamlarda bulunan Diuron'un giderilmesi gerekmektedir. Bu kirleticileri içeren atık sular, fotokatalitik oksidasyon tekniği ile etkili bir şekilde arıtılabilir ve bu yöntemde katalizör seçimi oldukça büyük öneme sahiptir (Qui vd., 2022). Gıda ve sağlık sektöründe

yaygın olarak kullanılan ve geri dönüştürülemeyen midye kabuklarının döngüsel ekonomiye kazandırılmaması önemli bir sorundur (Shariffuddin vd., 2013). Ayrıca, ülkemizde özellikle kıyı bölgelerde kabuklu deniz hayvanı çiftliklerinden midye kabuğu atıklarının bertaraf edilmesi diğer bir problemdir. Çoğu durumda, ilgili atıklar genellikle ortamda uzun süre işlenmeden bırakılır ve bu da kötü bir kokuya sebebiyet verir. Bu bağlamda, son yıllarda yapılan çalışmalar atık midye kabuklarının mikroorganik kirleticilerin atık su arıtımında fotokatalizör olarak kullanılmasının umut vadettiğini göstermiştir.

Yöntem

Çalışmada, fotokatalizör olarak kullanılan midye kabukları asit çözeltisi ile ön işleme tabi tutulduktan sonra 75 µm'lik elekten geçirilerek, 700 °C'de 3 saat kalsine edilmiştir (CMS). g-C3N4 ise, melaminin kroze içerisinde 550 °C'de 4 saat ve 530 °C'de 3 saat, kapaklı ve kapaksız olarak kalsine edilmesi ile elde edilmiştir. MIL101 hazırlanmasında ilk olarak FeCl3.6H2O ve N,N-Dimetilformamid (DMF) oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra TFA ilave edilerek 10 dakika daha karıştırılmıştır. Çözelti 30 dakika sonikasyon işlemine tabii tutulduktan sonra 120 °C'de 15 saat ısıl işleme tabii tutulmuştur. Oda sıcaklığına soğutulduktan çökelti toplanmış, DMF ve etanol ile yıkanmış ve kurutulmuştur (Zhao vd., 2020; Geçgel vd., 2019). CMS/g-C_3N_4/MIL101 kompozit fotokatalizörü ise solvotermal yöntemle hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörler, karakterize edilmiş ve aktiviteleri görünür ışık altında (LED ışık, >400 nm, 93.4 W) Diuron içeren atık suların arıtımı için araştırılmıştır. Oksidasyona çözelti pH etkisi incelenmiş ve radikal yakalayıcı deneyleri ile oksidasyonda aktif reaktifler türler belirlenmiştir.

Çalışmada, ayrıca her bir örneğin yasak band enerji seviyeleri UV-Vis DRS tekniği ile belirlenecektir. XPS analiz sonuçları ile elde edilen değerlik band enerji seviyeleri de kullanılarak fotokatalitik oksidasyon mekanizması belirlenmiş olacaktır. Deneysel koşulların optimizasyon çalışmaları ise Minitab - Response yüzey metodoloji deneysel tasarım yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, solvotermal yöntem ile sentezlenen midye kabuğu içeren g-C3N4/MIL101 (CMS/g-C3N4/MIL101) fotokatalizörlerinin karakterizasyonları XRD, FTIR, SEM, XPS ve azot adsorpsiyon çalışmaları ile tamamlanmıştır, böylece fotokatalizörün kimyasal yapısı incelenmiştir. Katalitik aktiviteleri ise, herbisit sınıfından, mikroorganik kirletici olarak bilinen Diuron (DRN)'nun fotokatalik oksidasyonunda test edilmiştir. Hazırlanan örnekler üzerinde, DRN sulu çözeltisinin görünür ışık LED ışıması altında iki saatlik oksidasyon denemeleri tamamlanmıştır. İki saatlik oksidasyon sonunda, H_2O_2 varlığında, CMS, CMS/g-C_3N_4, MIL101, g-C3N4/MIL101 CMS/g-C_3N_4/MIL101 katalizörleri ile, sırası ile, %9.5, %25.14%, %48.4, %51.5 ve %60.5 DRN giderimleri sağlanmıştır. Görüldüğü gibi, tek başına CMS'nin katalizör olarak kullanıldığı durumda düşük bir giderim elde edilmiştir. Ancak g-C_3N_4/MIL101 yapısına eklenmesi ile giderim %60.5'e yükselmiştir. Radikal yakalama denemeleri için amonyum oksalat, 1,4-benzokinon ve izopropil alkol kullanılmıştır. Diuronun fotokatalitik oksidasyonunda O•2- ve OH•' nın degredasyonda ana aktif radikaller olduğu saptanmıştır. Çözelti pH'ın etkisi ise önemli bir parametre olarak incelenmiştir ve asidik ortamın fotodegradasyon verimine olumlu etki yaptığı gözlemlenmiştir.

Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin yasak band enerji seviyeleri UV-Vis DRS tekniği ile belirlenecektir. XPS analiz sonuçları ile elde edilen değerlik band enerji seviyeleri de kullanılarak fotokatalitik oksidasyon mekanızması belirlenmiş olacaktır. Elde edilen bu sonuç radikal yakalama test sonuçları ile karşılaştırılacaktır. Ayrıca, Minitab deneysel tasarım modülleri ile reaksiyon koşullarının optimizasyon çalışmaları da devam etmektedir. Oksidasyona, katalizör yüklemesi, başlangıç konsantrasyonu ve hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonu etkileri incelenecektir.

Sonuçlar, işlem görmüş midye kabuklarının atık su arıtımında katalizör/yardımcı katalizörler olarak kullanılmasının pozitif etkilerini doğrulamıştır. Dünyada ticari olarak birçok sektörde kullanılan midye kabuklarının atık olarak değerlendirilmemesi ve döngüsel ekonomiye kazandırılması için araştırmaların devamının gerekli olduğu açıktır.

Bu çalışma, FM-YLT-2023-28469 proje numarası ile Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir. Sağlanan maddi destekten dolayı Ege Üniversitesi'ne şükranlarımızı sunarız. Ayrıca, çalışmada kullanılan midye kabuklarının teminini sağlayan Doç. Dr. Şükrü Yıldırım'a içtenlikle teşekkür ederiz.

Anahtar Kelimeler: g-C_3N_4/MOF Kompozit Fotokatalizör

Kaynakça

Binh, Q.A., Nguyen, V.H., and Kajitvichyanukul, P., 2022. Influence of pyrolysis conditions of modified corn cob bio-waste sorbents on adsorption mechanism of atrazine in contaminated water. Environmental Technology and Innovation 26, 102381.

Gecgel, C., Simsek, B., Gozmen, B., Turabik, M., 2019. Comparison of MIL-101(Fe) and amine-functionalized MIL-101(Fe) as photocatalysts for the removal of imidacloprid in aqueous solution, Journal of the Iranian Chemical Society, 16, 1735–1748.

Shariffuddin, J.H., Jones, M.I., and Patterson, D.A., 2013. Greener photocatalysts: Hydroxyapatite derived from waste mussel shells for the photocatalytic degredation of a model azo dye wastewater. Chemical Engineering Research and Design, 91, 1693-1704.

Zhao, F., Liu, Y., Hammouda, S.B., Doshi, B., Guijarro, N., Min, X., Tang, C.J., Sillanpaa, M., 2020. MIL-101(Fe)/g-C3N4 for enhanced visible-light-driven photocatalysis toward simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of bisphenol A in aqueous media. Applied Catalysis B: Environmental 272, 119033.

Vieira, Y., Silveira, J.P., Dotto, G.L., Knani, S., Vieillard, J., Georgin, J., Franco, D.S.P., and Lima, E.C., 2022. Mechanistic insights and steric interpretations through statistical physics modelling and density functional theory calculations for the adsorption of the pesticides atrazine and diuron by Hovenia dulcis biochar. Journal of Molecular Liquids, 367, 120418.

Qui, S., Wang, W., Yu, J., Tian, X., Li, X., Deng, Z., Lin, F., and Zhang, Y., 2022. Enhanced photocatalytic degradation efficiency of formaldehyde by in-situ fabricated TiO2/C/CaCO3 heterojunction photocatalyst from mussel shell extract. Journal of Solid State Chemistry, 311, 123110.

POLİMER KATKISI İLE DÜŞÜK YANSITICILIĞA SAHİP SİLİKA KAPLAMALARIN ÜRETİMİ

Melike Ceren Cömert* & Berrin Ikizler

Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
cerencomert96@hotmail.com

Özet

Güneş enerjisi ile çalışan sistemlerdeki en dış katmanın yansıma önleyici kaplamalar ile kaplanması enerji verimliliğinin arttırılması bakımından giderek önem kazanmaktadır. Antireflektif kaplamalar kullanıldığında güneş enerjisi ile çalışan sistemler tarafından emilen ışık miktarı artar ve böylece sistemin daha verimli çalışması sağlanır. Yapılan çalışmada güneş sistemlerinde kullanılmak üzere ışık geçirgenliği yüksek ve görünür bölgede en etkin olacak film kaplamasının üretilmesi amaçlanmıştır. Üretimde sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda camlar, antireflektif özelliği olan SiO2 filmi ile kaplanmıştır. Asidik katalizör ile üretilen SiO2 kaplamasının baz katalizli SiO2 kaplamasından daha dayanıklı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle SiO2 filminin dayanımını arttırmak için nanotaneler asidik katalizör varlığında üretilmiştir. Ancak asidik katalizör ile küçük ve sık yerleşimli nanotaneler elde edildiği için, üretilen kaplamanın geçirgenliği azalır. Bu dezavantajı gidermek için, kaplamalara polimer ilave edilmiş, daha sonra bu maddeler yakılarak film içinde nano boyutta gözenekler oluşturulmuş; böylelikle geçirgenliğin arttırılması sağlanmıştır. Katkı maddesi olarak değişik zincir uzunluklarına sahip polietilen glikol (PEG) polimerleri kullanılmıştır. PEG6000 kullanılarak üretilen kaplama ile en yüksek ışık geçirgenliğine ulaşılmıştır. Görünür bölgede (380-800 nm) ortalama %96.7 ışık geçirgenliğine ulaşılırken, maksimum değer 750 nm'de %100 olarak ölçülmüştür.

Problem Durumu

Nano film kaplamalar, metal, cam, kristal ve seramik gibi yüzeylere değişik özellikler kazandırmak için uygulanan ince katmanlardır. Bu kaplamaların arasından yansıma önleyici kaplamalar, yansıma ve parlamayı etkili şekilde azaltan optik bileşenlerdir. Üzerine kaplandığı altlığın ışık yansımasını azaltan bu kaplamalar, çok çeşitli uygulamalar için önemlidir [1]. Literatürde farklı kırılma indislerine sahip antireflektif kaplamalar incelenmiştir. Kaplanmamış camın ışık geçirgenliğinin yaklaşık %90, yansıtıcılığının %10 olduğu bilinmektedir [2]. Çalışmalarda baz katalizli silika kaplamalar üretilmiş ve %99'a varan ışık geçirgenliğine ulaşılmıştır. Fakat gözenekli kaplama çalışmalarında, kaplamaların dayanıklılığı dış ortamda uzun süre dayanacak kadar başarılı olamamıştır [3, 4]. Güneş paneli ve mimari camlar gibi dış mekan uygulamalarına yönelik ürünler için kaplamanın çevre dayanıklılığı, optik özellikleri kadar önemlidir. Bu nedenle kaplamalara dayanıklılık kazandırmak için asidik silika soller kullanılarak üretilen silika taneleri tercih edilmektedir. Asidik silika sol kullanılan çalışmalarda, bazik silika sol kullanan çalışmalara oranla, daha düşük geçirgenlik değerleri (~%90-95) elde edilmiştir. Ancak elde edilen kaplamaların daha dayanıklı olduğu görülmüştür [5]. Bununla birlikte ışık geçirgenliklerinin arttırılması için, hazırlanan çözeltiye polimer ve yüzey aktif madde gibi katkı

maddeleri ilave edilerek kaplamalar gözenekli hale getirilmektedir. Bu soller altlıklar üzerine kaplandıktan sonra, katkı maddelerini yakmak için filmler kalsine edilmiş, yanarak yüzeyden uzaklaşan bu katkı maddeleri geride nano gözenekler bırakmıştır. Bu teknik ile ışığın gözenekler arasında hapsolarak geri yansıması önlenmiştir [6, 7]. Katkı maddeleri kullanılarak antireflektif kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar son iki yılda yoğun olarak çalışılmaktadır.

Bu doğrultuda bu çalışmanın amacı, kaplamaların dayanıklı olması da istendiği için asit katalizli soller kullanılarak SiO2 filmlerinin üretilmesidir. Basit ve ucuz bir yöntem olması, geniş yüzeylerin kolaylıkla kaplanabilmesi, kaplama kalınlığı/kaplama tabaka sayısı gibi parametrelerin kolaylıkla değiştirilmesi gibi avantajlarından dolayı üretimde sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Filmlere farklı molekül ağırlıklarına sahip polietilen glikol ilavesi ile nano-gözenekli bir yapı kazandırılmıştır. Üretilen kaplamaların yapısal ve optik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Yöntem

Yansıma önleyici kaplamalar, sol-jel yöntemi ve daldırma kaplama tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Kaplamalar cam altlıklar üzerine uygulanmıştır. Camlar sırasıyla aseton, etanol ve su ile temizlendikten sonra sülfürik asit ile şartlandırılmıştır. SiO2 solü, mutlak etanol içerisinde çözündürülen tetraetoksi silan (TEOS) 1:1 oranındaki karışımının, hidroklorik asit katalizörlüğünde, su ile hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarıyla hazırlanmıştır. [H2O]:[TEOS] mol oranı, reaksiyonun sitokiyometrik oranı olan 4 olarak alınmıştır. Homojen bir sol elde etmek için çözelti iyice karıştırılır. Daha sonra, çözeltiye kütlece %10 oranında polimer eklenmiş ve elde edilen sol 2 saat daha karıştırılmıştır. Film içerisinde değişik boyutlara sahip gözenekler oluşturabilmek için farklı moleküler ağırlığa sahip polimerler (PEG300, PEG400, PEG1500 ve PEG6000) kullanılmıştır. Hazırlanan bu soller, daldırma kaplama tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Camlar, 150 mm/dk çekme hızı ile kaplanmıştır. Tek tabaka kaplama ile yüksek yansıtıcılık elde etmek amaçlanmıştır. Kaplama işleminden sonra filmler fırında 130oC'de kurutulur. Kristal filmler elde etmek ve katkı maddelerini yakarak uzaklaştırmak için kaplamalar, 500oC'de ısıl işleme tabi tutulmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Tek katmanlı antireflektif kaplamalar, sol-jel ve daldırma kaplama yöntemleri kullanılarak üretilmiştir. Polimerin moleküler ağırlığının (gözenek boyut değişimi için), kaplamanın yansıma önleyici özelliği üzerine etkisi incelenmiştir. Kaplamaların hem yansıma hem de geçirgenlik özellikleri, 250-1400 nm dalga boyu aralığında ultraviyole / görünür spektrofotometresi (UV-Vis) kullanılarak ölçülmüştür. Kaplanmamış camların ışık geçirgenliği %91.5'tir. Bu camlar herhangi bir katkı ilavesi olmayan gözeneksiz silika filmi ile kaplandığında, görünür bölgede (380-800 nm) %95 civarında; 380-1400 nm aralığında ise %93.8 gibi yüksek ışık geçirgenliği elde edilmiştir. Kaplama çözeltileri, cam altlıklar üzerine 150 mm/dk sabit çekme hızı ile kaplanmıştır. Antireflektif film üzerinde gözenek oluşturmak için eklenen polimerler, polietilen glikolün (PEG) değişik zincir uzunluğuna sahip türevleridir. Seçilen polimerler PEG300, PEG400, PEG1500 ve PEG6000'dir. Bu polimerler silika solü içinde kullanılmıştır. Polimer katkılı kaplamalar ile, 380-800 nm görünür bölge aralığında 150 mm/dk çekme hızı ile yüksek ışık geçirgenliğine ulaşılmıştır. Polimerin molekül ağırlığı arttıkça maksimum ışık

geçirgenliğine ulaşılan dalga boyunun kızılötesi bölgeye doğru kaydığı görüldü. PEG300 içeren kaplamada 500 nm'de %96 maksimum geçirgenliğe ulaşılmıştır. PEG400'de 650 nm'de %99, PEG1500 ile 700 nm'de %99.5, PEG6000 ile ise 750 nm'de %100 maksimum değerlerine ulaşılmıştır. Görünür bölgede PEG6000'in ortalama ışık geçirgenliği polimer katkılı kaplamalar arasında en yüksek değer olan %95.7 olarak ölçülmüştür. 380-1400 nm dalga boyu aralığı değerlendirildiğinde ise en yüksek değere PEG400 katkı maddesi ile ulaşıldığı bulunmuştur.

Polimerlerin silika sol içerisinde oluşturdukları partikül boyutları Dinamik ışık Saçılımı Spektrometresi (DLS) ile incelenmiştir. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ile kaplamaların morfolojisi incelenmiştir. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (ATR-FTIR) ile Si-O, Si-O-Si gibi olası bağlara bakılarak silika varlığı doğrulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antireflektif kaplamalar, SiO2, Polimer, Gözenekli yapılar, Sol-jel yöntemi

Teşekkür

Bu çalışma, Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje Numarası: 24025).

Kaynakça

[1] Han, Z., Jiao, Z., Niu, S., Ren, L., 2019, Ascendant bioinspired antireflective materials: Opportunities and challenges coexist, *Progress in Materials Science*, 103:1-68p.

[2] Patel, S.K., Charola, S., Parmar, J., Ladumor, M., 2019, Broadband metasurface solar absorber in the visible and near-infrared region, *Materials Research Express,* 6.

[3] Ye, L., Zhang, X., Zhang, Y., Li, Y., Zheng, W., Jiang, B., 2016, Three-layer tri-wavelength broadband antireflective coatings built from refractive indices controlled silica thin films, *J. Sol-Gel Sci. Technol.,* 80:1-9p.

[4] Wei, Y.S., Xu, S.H., Yuan, L.G., Wang, B., Liu, S.L., Fei, G.T., 2020, Double-layer antireflection coating of SiO2–TiO2/SiO2–TiO2-PEG300 with high transmittance and super-hydrophilicity, *Mater. Res. Express,* 7: 096402.

[5] Ali, K., Khan, S.A., Jafri, M.Z.M., 2014, Effect of double layer (SiO2/TiO2) anti-reflective coating on silicon solar cells, *International Journal of Electrochemical Science,* 9:7865-7874p.

[6] Prado, R., Beobide, G., Marcaide, A., Goikoetxea, J., Aranzabe, A.**,** 2010, Development of multifunctional sol-gel coatings: Anti-reflection coatings with enhanced self-cleaning capacity, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94:1081-1088p.

[7] Skolik, M., Domanowska, A., Karasinski, P., Gondek, E., Michalewicz, A., 2019, Double layer sol-gel derived antireflective coatings on silicon- Design, optical and Auger Electron Spectroscopy characterization, *Materials Letters,* 251:210-213p.

GÜNEŞ ENERJİSİNİN KİMYASAL BAĞLARDA DEPOLANMASI: FOTOKATALİZ, FOTOSENTEZ VE YAPAY FOTOSENTEZ

Deniz Üner

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
uner@metu.edu.tr

Özet

Fotokatalitik hidrojen üretim tepkimeleri, suyun ayrıştırılması tepkimesinin termodinamik darboğazının çözümünü gerektirir. Termodinamik darboğazın başlıca gerekçesi, oda sıcaklığı ve atmosfer basıncı altında suyun ayrıştırılması tepkimesinin endotermik olmasından kaynaklanmaktadır. Fotokatalitik tepkimelerde, endotermik tepkimelerin gerektirdiği enerji noktasal olarak fotonların soğurulması ve sonrasında yarattığı zincirleme basamaklar aracılığı ile gerçekleşir. Suyun ayrıştırılması tepkimesi oksijen ve hidrojen moleküllerinin oluşması ile sonuçlanır. Ancak, katalizör yüzeyinde oluşan oksijen ve hidrojen birbirlerinden yeterince uzak olmadıkları durumda geri birleşme olasılıkları vardır. Bu olasılık tepkime endotermik olduğu için düşük sıcaklıklarda daha yüksektir. Dolayısı ile düşük sıcaklıklarda oluşan ürünleri ayırma gereksinimi, en az fotokatalitik tepkimenin kendi hızı kadar büyük önem taşınmaktadır. Buna ek olarak, yapay fotosentez tepkimeleri sırasında elde ettiğimiz en kritik bilginin, fotonlar ile uyarılmış katalizörlerde noktasal ve yüksek sıcaklıkta bölgelerin olduğu gerçeğidir. Bu noktasal yüksek sıcaklıktaki katalitik bölgelerin, ısı alan tepkimeleri hızlandırabilme olasılığı, tepkimelerin ne tür tepkime kaplarında gerçekleşeceğini ve katalizörlerin nasıl geliştirilmesi gerektiği konusunda yeni bir ufuk açmaktadır. Dışarıdan ısıtılan endotermal tepkimelerin kısıtlayıcı basamağı, katalizör bünyesinde termal enerjinin yayılımı için ağırlıkla iletim mekanizmasının geçerli olmasıdır. Buna karşılık fotonla uyarılmış tepkimelerde bu sorunun oluşmayacağı öngürülmektedir.

Problem Durumu

TiO_2 temelli suyun ayrışması sistemlerinde oksijen açığa çıkmadığı bilinmektedir. Sistemde kalan oksijen, OH olarak elektrolit içinde ortam pH'sını değiştirmek ve TiO_2 yüzeyinde birikmek gibi kanallarla, çok düşük üretim miktarlarında ölçülmesi zor etkiler yaratmaktadır. Oksijenin açığa cıkabilmesi için ek enerji desteği gerektiği konusundaki en açık kanıt, bu konuda en yaygın bilinen Fujishima ve Honda (Nature, 1971) makalesinde kullanılan fotoelektrokimyasal hücredir. Bu hücrenin tasarımındaki en önemli itici güç, fotokatalitik olarak suyun net ayrışması tepkimesinin oksijen çıkışı olmadan tamamlanmasının mümkün olmamasıdır. Bu nedenle, bir elektrokimyasal devre üzerinden oksijen çıkışı için gereksinim duyulan ek potansiyel farkı sağlanmakta ve bu destek nedeni ile suyun tam ayrışması tepkimesi gerçekleşebilmektedir. Oksijen çıkışını kolaylaştırıcı diğer bir yöntem ise, elektrolit içindeki OH gruplarının oksitleyici olarak kullanıldığı, kendinden gerçekleşen ısı veren tepkimelerden yardım almaktır. Bunun için, kolay oksitlenebilen ve suda çözünen organik bileşiklerin bulunduğu ortamlarda, fotokatalitik tepkimeler oksijeni karbon dioksit olarak uzaklaştırılmasını

sağlarken, tepkimenin sisteme bıraktığı termal enerji de, net endotermal bir sistemin enerji ihtiyacını bölgesel olarak karşılar ve hidrojen çıkışını kolaylaştırır.

Yöntem

Etanol'ün feda edlen ajan olarak kullanıldığı sıvı faz su ayrıştırması tepkimesinin *operando NMR* spektroskopisi kullanılarak izlenmesi için bir masaüstü NMR spektrometersi (Magritek Spinsolve 43) sıvı faz tepkimeleri izlemek için özel olarak tasarlanmış bir ışık aktarım sistemi ile donatılarak tepkime zamana bağlı olarak izlenmiştir. Tepkime sırasında açığa cıkan gaz fazı ürünlerin toplanması mevcut sistemde mümkün değildir. Ancak yüzeyde oluşan ara ürünler ham ışıkla uyarılmış, hem de karanlık ortamda H2O2 bulunuerken izlenmiştir. Buna karşılık gaz fazı tepkimeler ise yüksek vakum sağlayabilen bir manifold kullanılarak NMR spektrometresi içine yerleştirilen katalzörün doğrudan izlendiği ama aynı zamanda da gaz manifoldunda basınç izlemesinin yapıldığı bir sistemde çalışılmıştır. Bu çalışmlarda Pd/TiO_2 kullanılarak, Pd yarıdımı ile TiO_2 yüzeyinde hidrojen atomunun bol biktarda bulunması sağlanmıştır. Bu ortamda yüzey gönderilen 13C etiketli CO_2'nin sergilediği davranış ve tepkime hızlarının yüzey ile etkileşim hızları ile karşılaştırılması hem 1H hem de 13 C NMR ile gerçekleştirilmektedir. Sıvı faz tepkimelerde özellikle H_2O_2 kullanıldığı durumda gözlemlenen tepkime hızı ve o tepkime sonrasında oluşan ürün çeşitliliğinin analizleri devam etmektedir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sistemin fotonların yarattığı noktasal termal enerji mekanizması ile çalıştığını ispatlamak konusundaki gereksinim, fotokatalitik tepkime sistemlerinin tasarımındaki darboğazı da ortadan kaldıracaktır. Termal enerjinin, karbonlu bir bileşiğin oksitlenmesi sağlanarak elde edilmesi, tepkimeyi bir riformla a tepkimesine dönüştürmekte ve tepkime ortamından oksijen uzaklaştırılmaktadır. Fotokatalitik hidrojen üretim litertüründe yaygın olarak bu organik bileşenler ‘feda edilen madde’ olarak tanımlanmaktadır.

Feda edilen madde olarak metanolün kullanıldığı bir tepkime sisteminde gerçekleştirilen ayrıntılı bir çalışmada [1] termodinamik sınırlar ve kütle aktarımı problemlerinin hidrojen eldesini nasıl etkilediği ortaya konulmuştur. Bu çalışma sırasında hidrojen eldesinin yatışkın hale geldiği durumda bile ölçülebilir bir karbon dioksit çıkışının sağlanamamış olması, tepkimenin tamamlanmadığını göstermektedir. Metanol’ün, OH ile ardışık basamaklarda oksitlenmesi eğer aşağıdaki yaklaşık modelle gösterildiği gibi ise formik asitin sistem içinde birikmesi beklenir:

$CH_3OH+OH \rightarrow H_2O+CH_3O$

$CH_3O+OH \rightarrow H_2O+CH_2O$

$CH_2O+OH \rightarrow H_2O+CHO$

$CHO+OH \rightarrow HCOOH$

Fotokatalitik tepkimelerde formik asit elde edildiği öngörüsünü doğrulayan bir çalışma yakın geçmişte ayrıntılı spektroskopik kanıtları da ortaya koyacak şekilde yayınlanmıştır[2]. Bu tepkimenin basamaklarının tersten ilerlemesi ise yapay fotosentez olarak adlandırılır. Yapay fotosentez tepkimesine temel teşkil edecek unsur karbon dioksit molekülünün sıralı olarak hidrojenlenmesidir:

$CO_2 + H \rightarrow COOH$

$COOH + H \rightarrow HCOOH$

Bu iki basamak, karbon dioksitin indirgenmek için hidrojen atomuna gereksinim duyduğu varsayımından yola çıkılarak yazılmıştır. Hidrojenin sıvı ortamlarda atom olarak bulunabilmesi H3O+ formunda beklenir. Hidronyum iyonunda hidrojen elektronundan kopmuş durumdadır. Dolayısı ile ortamın elektronca zengin olması indirgeme tepkimesinin başlaması için gereklidir. TiO2 yüzeyinin indirgenmiş olduğu ve aynı zamanda da yüzeyde artık hidrojen atomlarının bulunduğu ortamlarda yoğun karbon birikmesi sağlandığı, biriken bu karbonların ortama eklenen hidrojenler aracılığı ile indirgenebildiği, kesikli bir tepkime kabı kullanarak gösterilmiştir[3]. Karbon dioksit'in hidrojenle doğrudan indirgenmesi tepkimesinin ısıveren olması, tepkimenin kendiliğinden ilerlemesini sağlamaktadır.

Sıvı faz ve gaz fazı tepkime ürünşerinin *operando NMR* spektroskopisi kullanılarak, tepkime hızları ile ilkşilendirilmiş olarak sunulması hedeflenmektedir.

Bu bilgiler ışığında, yapay fotosentez tepkimeleri sırasında elde ettiğimiz en kritik bilginin, fotonlar ile uyarılmış katalizörlerde noktasal ve yüksek sıcaklıkta bölgelerin olduğu gerçeğidir. Bu noktasal yüksek sıcaklıktaki katalitik bölgelerin, ısı alan tepkimeleri hızlandırabilme olasılığı, tepkimelerin ne tür tepkime kaplarında gerçekleşeceğini ve katalizörlerin nasıl geliştirilmesi gerektiği konusunda yeni bir ufuk açmaktadır. Dışarıdan ısıtılan endotermal tepkimelerin kısıtlayıcı basamağı, katalizör bünyesinde termal enerjinin yayılımı için ağırlıkla iletim mekanizmasının geçerli olmasıdır. İletim mekanizması ise pek çok tepkimeye nazaran daha yavaş gerçekleşir. Bu nedenle tepkimenin gerçekleştiği noktalarda noktasal sıcaklığın daha düşük olma olaşılığı yüksektir. Dolayısı ile tepkimenin gerçekleştiği katalizör pelletinde etkinleşme faktörünün düşük olması beklenir.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, fotosentez, yapay fotosentez

Teşekkür

Bu sunum, TÜBİTAK tarafından sağlanan cömert proje destekleri (MİSAG 96, 106Y075, 107M447, 117M440) ile gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları doğrultusunda kurgulanmıştır. NMR spektroskopisi ile ilgili çalışmalar Ulusal Lider Araştırmacı (120C150) proje desteği ile sürdürülmektedir.

Kaynakça

[1] E. Can, D. Uner, R. Yıldırım, 'Transport and thermodynamic limitations in photocatalytic hydrogen production over Pt/TiO2' Int. J. Hydrogen Energy dergisinde İHTEC 2023 konferans özel sayısında yayınlanmak üzere hazırlanıyor.

[2] H. Zhang, Y. Li, J. Wang, N. Wu, H. Sheng, C. Chen, J. Zhao, 'An unprecedent hydride transfer pathway for selective photocatalytic reduction of CO2 to formic acid on TiO2' Appl. Catal. B. Environ. 284 (2021) 119692,

[3] D. Uner and M.M. Oymak, 'On the mechanism of photocatalytic CO2 reduction with water in the gas phase' Catal. Today, 181(2012) 81-88.

[4] D. Uner and B. Yimaz 'Elucidating the role of adsorption during artificial photosynthesis: H2O and CO2 adsorption isotherms over TiO2 reveal thermal effects under UV illumination' Photosynthesis Research, 154 (2022) 353-367.

MOLEKÜLER ÖZELLİKLERDEN YAPAY ÖĞRENME İLE YENİ MALZEME KEŞFİ

Ramazan Yıldırım

Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
yildirra@boun.edu.tr

Özet

Arzu edilen amaca veya beklenen işleve uygun, doğada bol bulunan veya kolay sentezlenen, maliyeti düşük, insan sağlığına ve çevreye zar vermeyen malzemeler geliştirmek günümüzün en önemli araştırma alanlarından biridir. Kişiye özel etkili ilaç tasarımından özel amaçlı yeni ve daha etkili yarı iletkenlere, yüksek aktivite ve seçiciliğe sahip katalizörlerden verimli güneş hücrelerine ve uzun dayanımlı bataryalara kadar pek çok alanda ilerleme yeni malzemelerin keşfi veya geliştirilmesi ile mevcutların iyileştirilmesine dayanmaktadır. Yüksek çözünürlüğe sahip deneysel ölçümler veya DFT gibi hesaplamalı yöntemlerle belirlenen malzeme özelliklerini içeren büyük veri setlerinin yapay öğrenme yöntemleri ile analizi yeni malzeme arayışlarını kolaylaştırmakta, deneysel çalışmalara büyük katkı sunmaktadır. Veriler araştırmacılar tarafından üretildiği gibi bu amaçla oluşturulmuş veri bankalarından da çekilebilmektedir. Bu çalışmada, verilerin oluşturulması veya veri bankalarından çekilmesinden, ön analiz ve yapay öğrenme yöntemleriyle modellenmesine kadar aşamalarının özetlenmesi, sürecin katalizörler ve fotokatalizörler, güneş hücreleri ve bataryalar gibi kimya mühendisliği ile ilgili alanlarında uygulanması ile ilgili örnekler sunulması amaçlanmaktadır.

Problem Durumu

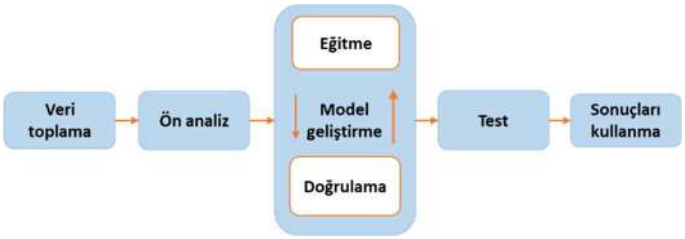
Belirli bir amaç için kullanılmak üzere istenilen özellik ve işleve sahip malzeme geliştirmek son yılların en yaygın araştırma konularından biridir. Sürekli artan yaşam standartları, doğal kaynakların sürekli azalması, ürün, hizmet ve faaliyetlerin sağlık, çevre ve toplumsal etkileri konusunda artan duyarlılık araştırmacıları amacına daha uygun, daha etkili, daha sağlıklı, daha ucuz, çevreye daha duyarlı malzeme ve süreçler geliştirmeye zorlamaktadır. Buna paralel olarak sürekli gelişen teknoloji, deneysel ve hesaplamalı çalışmaları kolaylaştırmış, malzemelerin moleküler düzeydeki özelliklerini belirleyerek ve bunları yerine getireceği işlevle ilişkilendirerek seçimini sağlayacak yöntemler geliştirilmiştir. Nitekim yüksek çözünürlüklü deneysel teknikler, hızlı bilgisayarlar, DFT gibi moleküler modelleme yöntemleri, verileri depolama, geri kazanma ve işleme konusundaki teknolojik gelişmeler, giderek etkinleşen yapay öğrenme algoritmaları, sayıları ve büyüklükleri giderek artan veri bankaları, erişime açık yayınlar ve patenler bu eğilimin her geçen gün hızlanmasına yol açmaktadır.

Sonuç olarak kişiye özgü ilaç tasarımından yüksek kapasiteli bataryalara, yüksek verimliliğe sahip güneş hücrelerinden yüksek seçimli katalizörlere kadar pek çok alanda malzeme tasarımı, geliştirilmesi ve seçimi moleküler özelliklerinden yararlanılarak yapılabilmektedir. Bu çalışmalarda veriler, çeşitli

kaynaklardan elde edilse de bu verileri işlemenin ve arzu edilen işlevi yerine getirecek malzeme alternatiflerini belirlemenin en etkili yolu, yapay öğrenme yöntemlerini kullanmaktır.

Yöntem

Yapay öğrenme çalışmalarının ana adımları Şekil 1' de özetlenmiştir. İlk aşama gerekli verileri toplamaktır. Veriler laboratuvarda (deneysel veya DFT ile) oluşturulabileceği gibi yayınlar, patenler ve son zamanlarda sayıları veri bankalarından da sağlanabilir. The Material Project (Jain vd, 2016), The Computational Materials Repository (Landis vd, 2012), OQMD (Kirkling vd, 2015) ve NOMAD (Nomad Repository) DFT ile oluşturulan veri bankaları örnek olarak verilebilir. Ayrıca ICSD (Bergerhoff vd. 1983), CSD (Allen vd. 2020) ve Crystal Open Database (Gražulis vd,2009) gibi deneysel veri bankaları da mevcuttur. Veriler ön analizden geçirilerek eksiklikler tamamlanır, tutarsızlıklar giderilir ve kullanılacak girdi değişkenleri (tanımlayıcılar) seçilir. Devamında veriler öğrenme ve test olmak üzere (80/20 gibi çoğunluğu öğrenmede kalacak şekilde) ikiye ayrılır. Öğrenme verileri kullanılarak model geliştirilir (öğrenme ve doğrulama olmak üzere iç içe geçmiş iki aşamada); elde edilen model önceden ayrılan ve model geliştirme esnasında kullanılmayan test verileri ile test edilir. Modelleme aşamasında yapay sinir ağları, karar ağaçları ve rastsal orman gibi çeşitli yapay öğrenme algoritmaları kullanılır.



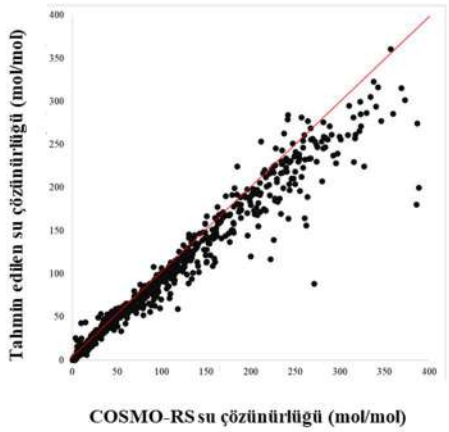
Şekil 1. Yapay öğrenme sürecinin adımları

Malzeme araştırmaları için süreç yukarıdakinden daha karmaşık olabilmekte, farklı ölçütlere göre karar verilen çok adımlı bir seçme süreci kullanılabilmektedir (örneğin önce yeterli kararlılığa sahip malzemelerin belirlenip etkinliği yüksek malzemenin bu seçenekler arasında aranması gibi).

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapay öğrenme çalışmalarında amaca ve veri setine bağlı olarak çok farklı nitelikte bilgiler/modeller çıkarabildiği gibi bu modellerin hassaslıkları da farklı olabilmektedir. Özellikle yeni malzeme arayışlarının başlangıcında bütün seçenekler fiziksel olarak mevcut olmayabildiği için genelde DFT ile elde edilen veriler kullanılmaktadır. Bu yaklaşım sonucunda umut verici seçenekler sentezlenmekte, bunun mümkün olmadığı durumlarda bile çalışmalar, hangi parametrelerin önemli olduğu veya hangi malzeme gruplarının daha umut verici olduğunu gösterebilmektedir. Örneğin grubumuzda yapılan bir çalışmada suyun en sık kullanılan 163 katyon (dokuz grupta) ve 99 anyonun birleşiminden oluşan 16137 iyonik sıvıdaki çözünürlüğü yapay öğrenme yöntemleri ile incelenmiştir [Can vd., 2021). Çözünürlük, COSMO-RS yazılımı ile hesaplanırken katyon ve anyonlar için moleküler tanımlayıcılar, PM3 yöntemi (yarı ampirik-kuantum mekaniksel) ile belirlenmiştir. Yapay öğrenme yöntemleri olarak ise birliktelik

kural çıkarımı (asociation rule mining) karar ağacı (decision tree) ve derin öğrenme (deep learning) erin öğrenme modeli) kullanılmıştır. Birliktelik kural çıkarımı analizi ve karar ağacı analizi düşük su çözünürlüğünü sağlayacak iyonik sıvı tanımlayıcılarının bulunmasını sağlarken, derin öğrenme yöntemi çözünürlüklerin tahmininde kullanılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Çeşitli iyonik sıvı yapılarında COSMO-RS ile hesaplanan su çözünürlüğünün yapay öğrenme ile tahmin edilen değerlerle kıyaslanması.

Şekil 2'den görüldüğü gibi geliştirilen derin öğrenme modeli çok başarılı olmuştur. Sonuçlar, literatürden elde edilen sınırlı sayıda deneysel sonuçla kıyaslandığında COSMO-RS ve PM3 hesaplamalarındaki hatalara rağmen mertebe düzeyinde başarı elde edildiği görülmüştür. Nitekim sayısal tahminden ziyade hedef değişkene göre sınıflandırmaya (düşük, orta, yüksek çözünürlük gibi) dayanan karar ağaçları kullanıldığında geliştirilen model, literatürde yayınlanmış 13 makaleden elde edilen 49 deneysel çözünürlük verisinden 46'sını doğru sınıflandırmıştır. Bunun yanında iyonik sıvıların su tutma kapasitesini tahmin etmede anyonik özelliklerin, katyonik özelliklere göre çok daha belirleyici olması gibi genel bilgilere de ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yapay öğrenme, moleküler modelleme, malzeme geliştirme, yeni malzeme keşfi

Kaynakça

Bergerhoff, G., Hundt,R., Sievers, R., Brown, I.D. 1983) "The inorganic crystal structure data base", J. Chem. Inf. Model. 23: 66-69.

Can, E; Jalal, A; Zırhlıoğlu, IG; Uzun, A; Yıldırım, R. 2021. "Predicting water solubility in ionic liquids using machine learning towards design of hydro-philic/phobic ionic liquids", Journal of Molecular Liquids, 332: 115848

F.H. Allen, F.A. 202. "The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising", Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater. 58: 380-388.

Gražulis, S., Chateigner, D,. Downs, RT., Yokochi, A.F.T., Quirós, M.; Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., Le Bail, A., 2009. "Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures", J. Appl. Cryst. 42: 726-729.

Jain, A., Hautier, G., Ong, S.P., Persson, K. 2016. "New opportunities for materials informatics: Resources and data mining techniques for uncovering hidden relationships", J. of Mater. Research 31: 977-994.

Kirklin, S., Saal, J.E., Meredig, B., Thompson, A., Doak, J.W., Aykol, M., Rühl, S., Wolverton, C., 2015 "The Open Quantum Materials Database (OQMD): Assessing the accuracy of DFT formation energies", npj Comput. Mater. 1:15010.

Landis, D.D., Hummelshøj, J.S., Nestorov, S., Greeley, J., Dułak, M., Bligaard, T., J.K. Nørskov, Jacobsen, K.W. (2012) "The Computational Materials Repository", Comput. Sci. Eng. 14:51-57.

NOMAD Repository, https://nomad-repository.eu/, 2019.

BİLDİRİ ÖZETLERİ KİTABI
POSTER BİLDİRİLER

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

YARA ÖRTÜSÜ UYGULAMALARI İÇİN MODİFİYE ALJİNAT/JELATİN/HYALURONİK ASİT TEMELLİ HİDROJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Gülhanım Hansu [1], Emel Tamahkar [2] & Bengi Özkahraman [3,*]

[1] Polimer Bilimi ve Teknolojisi Hitit Üniversitesi
[2] Biyomühendislik Bursa Teknik Üniversitesi
[3] Polimer Malzeme Mühendisliği Hitit Üniversitesi
bengiozkahraman@gmail.com

Özet

Gerçekleştirilen çalışma kapsamında yara örtü malzemesi olarak kullanmak amacıyla antibiyotik yüklü aljinat-jelatin-hyaluronik asit temelli hidrojeller geliştirilmiştir. Birinci aşamada, aljinat, jelatin ve hyaluronik asidinmetakrilasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) ve proton nükleer manyetik rezonans (^{1}H-NMR) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. İkinci aşamada ise aljinat metakrilat-jelatin metakrilat, aljinat metakrilat-hyaluronik asit metakrilat ve aljinat metakrilat-jelatin metakrilat-hyaluronik asit metakrilat hidrojel formülasyonları geliştirilmiştir. Hidrojel yapılar FTIR ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bunların yanında hidrojellerin su tutma kapasiteleri ve *in vitro* hidrolitik bozunma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Takiben tetrasiklin yüklü hidrojeller hazırlanmış ve FTIR ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile karakterize edilmiştir. *In vitro* salım çalışmaları 37 °C ve PBS ortamında gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel özellikleri disk difüzyon yöntemi kullanılarak *S. Aureus*, *E. Coli* ve *S. Epidermidis* bakterilerine karşı değerlendirilmiştir. Biyouyumluluk çalışmaları L929 hücre hattı kullanılarak 3-(4,5-dimetiltiazol-2-iI)-2,5-difenil tetrazolyum bromid (MTT) yöntemiyle belirlenmiştir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde geliştirilen tetrasiklin içeren hidrojel yapıdaki yara örtü malzemesinin umut verici bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Problem Durumu

Yara, vücuttaki doku bütünlüğünün fiziksel veya termal bir hasar sonucu bozulmasıdır (1). Yaralar etiyolojilerine göre akut ya da kronik yara olarak ikiye ayrılır. Akut yaralar kalıcı olmayan sebeplerden oluşan belirli zaman içerisinde iyileşme gösteren yaralardır. Kronik yaralar ise sürekli oluşan ve iyileşmesi yavaş ve zor olan tekrar eden yaralar olarak tanımlanmaktadır. Hidrojeller sahip oldukları avantajlar nedeniyle yara örtü malzemesi olarak sıklıkla tercih edilmektedirler. Hidrojeller büyük miktarda su tutabilme özellikleri sayesinde yaraya nemli ortam sağlamakta ve eksudalı yaralarda yara bölgesinde oluşan sıvının uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Bununla birlikte, yara bölgesini darbe ve mikrooorganizmalara karşı korumaktadırlar. Ayrıca, hidrojel yapılar bünyelerine ilaçlar, ekstraklar vb. biyoaktif molekülleri hapsetmek mümkündür. Bu sayede yara bölgesinde salım yaparak yara iyileşme sürecine katkı sağlamaktadır. Sahip oldukları bu özellikler nedeniyle yara örtü malzemelerinde hidrojel yapılar sıkça tercih edilmektedir. Hazırlanan çalışma ile yara tedavisinde kullanılmak üzere

tetrasiklin antibiyotik etken maddesi yüklü aljinat, jelatin ve hyaluronik asit temelli hidrojellerinin hazırlanması ve antibakteriyel özellerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Yöntem

Çalışması kapsamında kullanılan sodyum aljinat metakrilat (Alg-MA), aljinat ve GMA modifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir (2). Jelatin metakrilat (Gel-MA), jelatin ve metakrilik anhidritmodifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir (3). Sodyum hyaluronik asit (HA-MA), Sodyum hyaluronik asit ve GMA modifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir (4). Elde edilen ürünler FTIR ve ^{1}H-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Çalışmanın bu aşamasında, Alg-MA ve HA-MA (AH) hidrojeli, Alg-MA ve Gel-MA (AG) hidrojeli ve Alg-MA, Gel-MA ve HA-MA (AGH) hidrojeli serbest radikal katılma polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir (5, 6). Hazırlanan hidrojellerin su tutma ve hidrolitik bozunma özellikleri PBS tamponunda (pH: 7,4) ve 37 °C'de gerçekleştirilmiştir (7). TS yüklü AGH hidrojel örneklerinin *in-vitro* salım çalışmaları PBS tamponunda (pH: 7,4) ve 37°C'de gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbans değerleri belirlendikten sonra elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak salım miktarları belirlenmiştir. Takiben, kümülatif salım profili oluşturulmuştur. AGH ve AGH-TS hidrojellerinin Gram negatif *Escherichia Coli* (*E. Coli*), ve Gram pozitif *Staphylococcus aureus* (*S. Aureus*), *Staphylococcus epidermidis* (*S. Epidermidis*) referans suşlarına karşı *in-vitro* antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla agar disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır (8, 9). Çalışma kapsamında sentezlenen AGH ve AGH-TS hidrojellerinin *in vitro* hücre canlılığı (3-[4,5-Dimetiltiazol-2-il]-2,5-difenil tetrazolium bromür) (MTT) kolorimetrik yöntemi ile L929 hücre hattı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (9).

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sunulan çalışma kapsamında yara örtü malzemesi olarak kullanmak amacıyla tetrasiklin antibiyotik etken maddesi yüklü Aljinat-jelatin-hyaluronik asit sodyum tuzu temelli hidrojel sentezlenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar ve elde edilen bulgular aşağıda sunulmuştur.

- Aljinat, jelatin ve hyaluronik asit sodyum tuzu metakrilasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünler modifiye ürünler FTIR ve ^{1}H-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.
- Aljinat metakrilat-jelatin metakrilat (AG) hidrojeli, aljinat metakrilat- hyaluronik asit metakrilat (AH) hidrojeli ve aljinat metakrilat-jelatin metakrilat-hyaluronik asit metakrilat (AGH) hidrojeli sentezlenmiş ve takiben tetrasiklin yüklü aljinat metakrilat-jelatin metakrilat-hyaluronik asit metakrilat (AGH-TS) hidrojeli hazırlanmıştır.
- Hidrojel yara örtü malzeme yapılar FTIR ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Hidrojel yara örtü malzemlerinin su tutma kapasiteleri ve *in vitro* hidrolitik bozunma çalışmaları çalışmaları 37 °C ve PBS ortamında gerçekleştirilmiştir.
- Takiben tetrasiklin yüklü hidrojel yara örtüleri hazırlanmış ve elde edilen yapılar FTIR ve DSC ile karakterize edilmiştir.
- Hidrojel yara örtü malzemelerinin *in vitro* salım çalışmaları 37 °C ve PBS ortamında gerçekleştirilmiştir ve 7. sa sonunda 3,41±0,29 mg ilaç/g polimer salım gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

- Hidrojel yara örtü malzemelerinin antibakteriyel aktivite özellikleri *S. Aureus*, *E. Coli* ve *S. Epidermidis* bakterilerine karşı değerlendirilmiş ve antibiyotik etken madde içeren hidrojel örneğinin *E. Coli* ve *S. Epidermidis*'e karşı daha iyi bir inhibasyon zon çapına sahip olduğu gözlemlenmiştir.
- Hidrojel yara örtü malzemerinin biyouyumluluk çalışmaları MTT yöntemi ile L929hücre hattı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve AGH ve AGH-TS hidrojel yara örtü örnekleri sırasıyla %97,16±2,06 ve %87,70±2,22 hücre yaşayabilirliği tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları değerlendirildiğinde, tasarlanan antibiyotik etken maddesi yüklü aljinat metakrilat-jelatin metakrilat-hyaluronik asit metakrilat hidrojel yapıdaki yara örtü malzemesinin bir alternatif olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yara örtü malzemesi, antibakteriyel aktivite, metakrilasyon modifikasyonu

Kaynakça

1. Xu, Y., Chen, H., Fang, Y., and Wu, J. (2022) *Advanced Healthcare Materials, 11(*16), 2200494.

2. Araiza-Verduco, F., Rodriquez-Velazquez, E., Cruz, H., Rivero, I. A., Acosta-Martiez, D. R., Pina-Luis, G., and Alatorre-Meda, M. (2020) *Materials*, 13(3), 534.

3. Noshadi, I., Hong, S., Sullivan, K. E., Sani, E. S., Portillo-Lara, R., Tamayol, A., and Annabi, N. (2017) *Biomaterials Science*, *5*(10), 2093-2105.

4. D'arrigo, G., Di Meo, C., Geissler, E., Coviello, T., Alhaique, F., and Matricardi, P. (2012) *Colloid and Polymer Science*, *290*(15), 1575-1582.

5. Bakhsheshi-Rad, H. R., Ismail, A. F., Aziz, M., Akbari, M., Hadisi, Z., Omidi, M., and Chen, X. (2020) *International Journal of Biological Macromolecules, 149*, 513-521.

6. Shih, T. Y., Blacklow, S. O., Li, A. W., Freedman, B. R., Bencherif, S., Koshy, S. T., and Mooney, D. J. (2018) *Advanced Healthcare Materials*, *7*(10), 1701469.

7. Özbaş, Z., Özkahraman, B., Bayrak, G., Kılıç-Süloğlu, A., Perçin, I., Boran, F., Tamahkar, E. (2021) Chemical Papers, 75(12), 6591-6600.

8. Özkahraman, B., Tamahkar, E., İdil, N., Kılıç Suloglu, A., and Perçin, I. (2021) *Drug Development Research*, *82*(2), 241-250.

9. Tamahkar, E. Özkahraman, B., Kılıç-Süloğlu, A., İdil, N., and Perçin, I. (2020) *Journal of Drug Delivery Science and Technology, 58,* 101536.

REZİDÜ ETKİLEŞİM AĞLARI KULLANARAK S. AUREUS GAPDH ENZİMİNDE POTANSİYEL ALLOSTERİK İLETİŞİM YOLLARININ ARAŞTIRILMASI

Ö. Zeynep Güner-Yılmaz [1,*], Ebru Demet Akten [2] & Özge Kürkçüoğlu [1]

[1] Kimya Mühendisliği İstanbul Teknik Üniversitesi
[2] Biyoinformatik ve Genetik Bölümü Kadir Has Üniversitesi
yilmaz.zeynep@itu.edu.tr

Özet

Gliseraldehit-3-fosfat dehidrojenaz (GAPDH), glikolizde önemli bir enzimdir ve organizmalar arasında yüksek oranda korunur. Önceki çalışmamız [1], *S. aureus* GAPDH için potansiyel allosterik bölgelerin varlığını önermiş ve bu bölgelerin antibiyotik direncine karşı ilaç hedefleri olarak kabul edilebileceğini göstermiştir. Bu çalışmada, apo ve kısıtlı (liganda bağlı gibi davranan) GAPDH yapıları için üç bağımsız 500 ns Moleküler Dinamik (MD) simülasyonu gerçekleştirilerek toplam uzunluğu 3.0 μs olan bir MD yörüngesi elde edilmiştir. A/B veya C/D zincirlerinde önerilen allosterik bölgelere (R53, E51, V237, T239, G240, S281, V284) bağ kısıtlamaları uygulanmıştır. Yapısal deviasyon temelli kümeleme yöntemiyle elde edilen 30 farklı protein konformerinin her biri için bir rezidü etkileşim ağı [2] inşa edilmiş ve Yen'in en kısa yol algoritması [3] kullanılarak aktif bölge ile potansiyel allosterik ilaç hedefi arasındaki en kısa 20 yol hesaplanmıştır. Analiz toplam 57.600 en kısa yolu içermektedir. Sonuçlar, GAPDH'deki iletişim ağının kaynak düğüme bağlı olarak optimal ve alt-optimal yolları içerdiğini ortaya koymaktadır. Ek olarak, kısıtlı yapılarda apo yapılara kıyasla daha az alt-optimal yol kullanıldığı görülmüştür; bu da önerilen allosterik bölgenin GAPDH'de allosterik iletişimi etkilemek için yüksek bir kapasiteye sahip olduğunu göstermektedir.

Problem Durumu

Staphylococcus aureus, cilt enfeksiyonlarından sepsise kadar ciddi enfeksiyonlara neden olan bir bakteri türüdür. Ancak, antibiyotik direncinin artmasıyla birlikte, *S. aureus* enfeksiyonlarıyla mücadelede önemli bir zorluk ortaya çıkmıştır. Yeni ilaç hedefleri keşfetmek, antibiyotik dirençli *S. aureus* suşlarını kontrol etme ve tedavi etme süreçlerinde kritik bir gerekliliktir.[4]

Glikeraldehit-3-fosfat dehidrogenaz (GAPDH), glikolizde önemli bir enzim olup, *S. aureus*'un enerji metabolizmasında kritik bir rol oynar. Önceki çalışmalar, *S. aureus* GAPDH'nin potansiyel alosterik bölgelerine işaret etmiştir. Bu bölgeler, *S. aureus*'un hayatta kalma ve antibiyotik direncini sağlayan sinyal iletim yollarını hedefleyen potansiyel ilaçlar için önemli hedefler olabilir. Ancak, *S. aureus* GAPDH'nin alosterik iletişim yolları hakkında daha fazla bilgiye ihtiyaç vardır.

Bu çalışma, *S. aureus* GAPDH'nin potansiyel alosterik iletişim yollarının anlaşılmasına katkıda bulunarak, yeni ilaç hedefleri keşfetme sürecinde önemli bir adım teşkil etmektedir. Elde edilen

sonuçlar, önerilen alosterik bölgenin GAPDH'nin alosterik iletişimini etkileyebilme potansiyeline sahip olduğunu ve ilaç hedefi olarak değerlendirilebileceğini göstermiştir. Bulgular, *S. aureus* enfeksiyonlarıyla mücadelede yeni ilaçların geliştirilmesine yönelik potansiyel stratejilerin belirlenmesine yardımcı olabilir. Bu çalışma, *S. aureus* GAPDH'nin moleküler dinamik simülasyonlarını kullanarak alosterik iletişim yollarını inceleyerek, bu alanda potansiyel bir ilerlemeyi temsil etmektedir.

Yöntem

Bu çalışmada, proteinin temas topolojisine dayalı olarak kısa yol arayışı için bir rezidü etkileşim ağı oluşturulmuştur. Ağ, rezidüleri düğümler ve yerel etkileşimleri de düğümleri birbirine bağlayan kenarlar olarak temsil etmektedir. İki düğüm (i,j) arasındaki yerel etkileşim gücü aij, 4.5 Å kesme uzaklığıyla sınırlı olarak bu rezidü çiftinin atom-atom temaslarının sayısına (Nij) dayalı olarak hesaplanmaktadır. Bu etkileşim gücünde, rezidülerin atom sayısı ile normalize edilerek rezidü boyutlarındaki farkların etkisi dikkate alınmaktadır [5]. Oluşturulan ağ üzerinden aktif bölge (S150-T153) ve allosterik rezidüler (V237 (A), T239 (B), S280 (B), P236 (C), P236 (D), V283 (D)) arasındaki en kısa 20 yol Yen'in en kısa yol algoritması kullanılarak hesaplanmıştır. Anlamlı bir örnekleme için, apo ve kısıtlanmış GAPDH'nin moleküler dinamik simülasyonlarından toplamda 30 farklı konformer dikkate alınmış ve her biri 5 yapı içeren 6 küme halinde ayrılmıştır. Analiz, toplamda 57.600 yol üzerinden (20 en kısa yol × 6 kaynak düğüm × 4 hedef düğüm × 4 zincir × 30 konformer) gerçekleştirilmiştir. Optimal ve alt-optimal yolları belirlemek için, hesaplanan yollarda en yüksek sıklığa sahip düğümler optimal yollar olarak belirlenmiş, geri kalan düğümler ise iki uzak bölge arasındaki alt-optimal yolları göstermiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Allosterik iletişim ağındaki optimal ve alt-optimal yolların kullanımı, proteinlerin işlevlerinin daha kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlayabilir. Bu konuda yapılan çalışmalarda, apo ve kısıtlanmış Moleküler Dinamik (MD) simülasyonlarından elde edilen farklı konformerlerin, proteinin allosterik mekanizmalarındaki benzerlikleri ve farkları ortaya çıkarabilir. Araştırma, toplamda 57.600 kısa yolun incelendiği sonuçlara dayanmaktadır. Optimal ve alt-optimal yollar, apo ve kısıtlanmış yapılar dikkate alınarak analiz edilmiştir.

Analiz sonuçlarına göre, Y314 rezidüsü optimal yollarda en sık kullanılan rezidü olduğu belirlenmiştir. Genel olarak, kısıtlanmış yapılarla yapılan çalışmalarda, rezidülerin yollarda görülme frekanslarının daha düşük olduğu anlaşılmıştır; bu da kısıtlanmış yapıda apo yapıdan farklı olarak alt-optimal yolların daha yaygın olarak kullanıldığını işaret etmektedir.

Ayrıca, apo yapılarda, optimal ve alt-optimal yolların genellikle belirgin bir şekilde farklı olduğu görülmüştür. Fakat P236, V237, T239 ve S280 rezidülerinin hareketleri kısıtlandığında proteinin yapısal esnekliği etkilendiğinden optimum ve alt-optimum yollar arasındaki fark belirsizleşmektedir. Bununla beraber, özellikle V283 rezidüsünden aktif bölgeye giden alt-optimal yollar, apo ve kısıtlı yapılar karşılaştırıldığında dikkate değer bir farklılık göstermektedir. Burada, bazı amino asitlerin (G240, S241,

D282 ve S280 gibi) alt-optimal yollardaki görülme sıklıkları V283 kısıtlandığında azalıyor gibi görünmektedir.

Sonuç olarak, apo ve kısıtlı simülasyonlardan elde edilen optimal ve alt-optimal yollar, proteinin allosterik mekanizmalarını anlamak için değerli bilgiler sağlamaktadır. Bu yollar, proteinin aktif bölgesi arasındaki iletişimi ve allosterik sinyal iletiminde rol oynayan rezidülere işaret etmektedir. Yapılan çalışma, rezidü frekanslarını ve optimal/alt-optimal yollar arasındaki farkları daha ayrıntılı olarak göstererek, proteinin allosterik iletişim ağı hakkında daha fazla bilgi sağlamıştır. Bu bulgular, proteinlerin allosterik mekanizmalarının karmaşıklığını ve çeşitliliğini daha iyi anlamamıza yardımcı olabilir ve potansiyel olarak ilaç tasarımı ve terapötik stratejilerde kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: rezidü etkileşim ağı, allosterik bölge, Gliseraldehit-3-fosfat dehidrojenaz (GAPDH)

Kaynakça

[1] Celebi M., Inan T., Kurkcuoglu O., Akten E. D. (2022) Potential Allosteric Sites Captured in Glycolytic Enzymes via Residue-Based Network Models: Phosphofructokinase, Glyceraldehyde-3-Phosphate Dehydrogenase and Pyruvate Kinase, *Biophysical Chemistry,* 280: 106701.

[2] Guzel P., Kurkcuoglu O. (2017) Identification of potential allosteric communication pathways between functional sites of the bacterial ribosome by graph and elastic network models. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*, 1861(12): 3131- 3141.

[3] Yen, J. Y. (1971) Finding the k Shortest Loopless Paths in a Network, *Management Science*. 17 (11): 712 – 716.

[4] DeLeo FR, Chambers HF (2009) Reemergence of antibiotic-resistant Staphylococcus aureus in the genomics era, *Journal of Clinical Investigation*, 119 (9): 2464 - 2474

[5] Kürkçüoğlu Levitas, A. Ö. (2018) Exploring allosteric communication in multiple states of the bacterial ribosome using residue network analysis, *Turkish Journal of Biology*, 42 (5): 392 – 404

KANSER TEDAVİSİNDE KULLANILMAK ÜZERE İYONİK ŞİDDETE DUYARLI BİYOMALZEME ÜRETİMİ

Nihat Gülçelik*, Kadriye Nur Çifci & Neslihan Alemdar Yayla

Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
nihatgulcelik@marun.edu.tr

Özet

Dış etkilere tepki olarak şişebilen veya büzülebilen hidrojeller, akıllı hidrojeller olarak adlandırılırlar. Spesifik olarak, akıllı hidrojeller sıcaklık, pH, ışık, iyonik güç ve manyetik alan gibi dış etkenlere göre fiziksel durumlarını değiştirebilir ve uyaranlara yanıt verebilirler. Ortamın iyonik şiddetindeki değişime göre davranış gösteren iyonik şiddete duyarlı ve iletkenlik özelliği olan hidrojeller tümörlerin işaretlenmesinden, kanserli bölgenin iyileştirilmesine kadar geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Tümörlü bölgelerin farklı iyonik şiddetlere sahip olması temeline dayanılarak iyonik şiddete duyarlı akıllı hidrojellerin kanser tedavisinde kontrollü ilaç salımı konusunda kullanımı ile ilgili çalışmalara diğer kullanım alanlarına kıyasla literatürde çok az rastlanmaktadır. Bu sebeple İyonik şiddete duyarlı akıllı hidrojellerin kanser tedavisinde kontrollü ilaç salımı için kullanılabilmesi oldukça yenilikçi ve araştırmaya değer bir konuyu oluşturmaktadır. Yapılan bu projede, biyouyumluluğa sahip jelatin (Gelatine, Gel) ve karboksimetil selüloz (Carboxymethyl cellulose, CMC) olmak üzere iki doğal malzeme kullanılarak oluşturulan polimerik bir yapı içerisine, hem iyonik şiddete duyarlılığının hem de iletkenlik özelliğinin kazandırılması amacıyla sülfonlanmış indirgenmiş grafen oksit (Sulfonated Reduced Graphene Oxide, RGO-SO_3H) enkapsüle edilmış ve oluşan yapı FT-IR analiziyle karakterize edilmiştir. Ayrıca farklı iyonik şiddetlere karşı şişme özelliklerindeki değişim ölçülmüştür. Model ilaç olarak kullanılan 5-fluorourasil (5-FU)'in farklı iyonik şiddet değerlerinde pH ve sıcaklık değerleri sabit tutularak salım kinetiği incelenmiştir.

Problem Durumu

Kanser hala dünyada önde gelen ölüm nedenidir. Son yıllardaki muazzam ilerlemeye rağmen, hastalığın ileri evreleri hala tedavi edilemez durumdadır. Yüksek doz kemoterapinin ciddi yan etkileri ve hasta ilaç direncinin gelişmesi, güvenli ve etkili kanser tedavisini engellemektedir. Bu nedenle, araştırmacılar, tümör bölgelerinde lokal olarak kanser ilaçlarının terapötik indeksini iyileştiren yeni formülasyonlar geliştirmek için sürekli olarak araştırma ve geliştirme yapmaktadır. Literatürde kanser tedavisine yönelik olarak hem iyonik şiddet duyarlılığı olan hem de iletkenlik özellik taşıyan akıllı hidrojel çalışması çok az bulunmaktadır. Bununla birlikte kanser tedavisi araştırmalarının çoğu sistemik ve oral uygulamaya ayrılmış olsa da lokal ilaç salınımı, çıkarılamayan veya tamamen cerrahi olarak çıkarılmamış tümörler için çok yararlı olabilir. Bu bağlamda, ilaçların lokal sürekli salımını destekleyen ve sistemik maruziyeti ve hedef dışı etkileri azaltan hidrojellerin ve özellikle tümör bölgesinde uyaranlara duyarlı akıllı hidrojellerin kullanımı fikirlerini ortaya çıkarmıştır. Pek çok olasılık arasında,

hidrojeller, kanser ilaçlarının görevine benzer sürekli ve kontrollü ilaç salımını mümkün kıldıkları için son zamanlarda araştırma ve geliştirmesi yüksek talep görmektedir.

Yöntem

1) Grafen Oksit (Graphene Oxide, GO), grafit tozu kullanılarak modifiye Hummers yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

2) Kolloidal GO süspansiyonu elde edilmiştir. Ardından hidrazin ilave edilip karıştırılmıştır. Süzüldükten sonra metanol ve distile su ile yıkanıp kurutulmuştur. Bu işlemler sonucunda indirgenmiş grafen oksit (Reduced Graphene Oxide, RGO) elde edilmiştir.

3) RGO sülfürik asit çözeltisi içinde karıştırıldıktan sonra süzülüp kurutulmuştur. Böylece sülfonlanmış indirgenmiş grafen oksit (Sulfonated Reduced Graphene Oxide, RGO-SO_3H) elde edilmiştir.

4) İyonik şiddete duyarlı jelatin bazlı hidrojel üretimi için, öncelikle jelatin çözeltisi, Karboksimetil selüloz (Carboxymethyl cellulose, CMC) çözeltisi ve etilen diklorür (Ethylene dichloride,EDC) çözeltisi hazırlanmıştır. Etil alkol içerisinde sülfonlanmış RGO disperse edilmiştir. Hazırlanan karışımlar belirli oranlarda karıştırılarak iyonik şiddete duyarlı ve iletken hidrojel elde edilmiştir.

5) Hidrojele ilaç yükleme işlemi iki yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemlerden birincisi 5-fluorourasil (5-FU) çözeltisinin EDC/CMC/Gel/RGO-SO_3H çözeltisi içerisine eklenmesi ile yapılmıştır. Ayrıca alternatif bir yöntem olarak hidrojele ilaç yükleme işlemi elde edilen hidrojelin 5-fluorourasil (5-FU) çözeltisi içerisinde bekletilmesi ile elde edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Üretilen sülfonlanmış indirgenmiş grafen oksitin (Sulfonated Reduced Graphene Oxide, RGO-SO_3H) Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Fourier Transformation Infrared, FT-IR) Spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan FT-IR analizi sonucunda indirgenmiş grafen oksitin (Reduced Graphene Oxide, RGO) sülfonlandığı yani RGO-SO_3H elde edildiği ispatlanmıştır.

Elde edilen iyonik şiddete duyarlı ve iletken hidrojellerin kimyasal yapısı da FT-IR analizi ile incelenmiştir. FT-IR analizi sonucunda sülfonlanmış indirgenmiş grafen oksitin hidrojelin polimerik matriks içerisine enkapsüle edildiği tespit edilmiştir. Sülfonlanmış indirgenmiş grafen oksitin hidrojel içerisine enkapsüle edilip edilmemesi elde edilen hidrojelin iyonik şiddete duyarlılığını ve iletkenliğini etkileyeceği öngörüldüğünden bu adım kanser tedavisinde kullanılabilecek başarılı potansiyel bir kontrollü ilaç salım sistemi için oldukça elzemdir. Hidrojellerin iletkenlikleri 4-nokta prob (Four-point probe) tekniği ile incelenmiştir. Yapılan bu test sonucunda hidrojellerin iletken özelliğe sahip olduğu kanıtlanmıştır.

Üretilen hidrojellerin şişme kapasitesinin belirlenebilmesi için gravimetrik şişme testleri yapılarak şişme kapasiteleri belirlenmiştir. RGO-SO_3H enkapsüle edilmiş hidrojel ile saf hidrojelin şişme sonuçları

karşılaştırılarak, şişmeye RGO-SO_3H etkisi incelenmiştir. En yüksek şişme davranışını saf hidrojel gösterirken, RGO-SO_3H olan jellerde şişme kapasitesi, sülfonlanmış indirgenmiş grafen oksitin hidrojel yapısındaki boşlukları doldurmasıyla azalmıştır. Asit çözeltisi olarak hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ve baz çözeltisi olarak sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılarak hidrojellerin iyon değiştirme kapasitesi iyon değişim kapasitesi denklemi ile hesaplanmıştır.

Farklı iyonik şiddet değerlerinde olan PBS çözeltileri içerisine konulan hidrojellerden belirli zaman aralıklarında konuldukları PBS çözeltisinden numune alınarak ve UV spektrofotometrede o süre içerisinde ve o iyonik şiddet değerinde hidrojelden salınan ilaç konsantrasyonu belirlenmiştir.

Tüm bu sonuçlar değerlendiğinde, 5-Fluorouracil yüklü jelatin-bazlı sülfonlanmış indirgenmiş grafen oksitin enkapsüle edildiği doğal polimer hidrojel sisteminin, kanser tedavisinde kullanılabilecek başarılı potansiyel bir kontrollü iyonik şiddete duyarlı ilaç taşıyıcı sistem olabileceği kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İyonik Şiddet Duyarlılığı, İletkenlik, Kontrollü İlaç Salımı, İndirgenmiş Grafen Oksit (RGO), Akıllı Hidrojel

Kaynakça

[1] Andrade, F., Roca-Melendres, M.M., Durán-Lara, E.F., Rafael, D., Schwartz, S. Jr. (2021). StimuliResponsive Hydrogels for Cancer Treatment: The Role of pH, Light, Ionic Strength and Magnetic Field. Cancers. 13, 1164. https://doi.org/10.3390/cancers13051164

[2] Wang, Q. Wang, Q. Teng, W. (2016). Injectable, degradable, electroactive nanocomposite hydrogels containing conductive polymer nanoparticles for biomedical applications, International Journal of Nanomedicine. 2016:11, 131-145. https://doi.org/10.2147/IJN.S94777

[3] Çalış, S. Kaplan, M. (2021). Biyopolimerler ve Akıllı Polimerlere Genel Bakış, Akıllı Polimerlerin Biyomedikal Alandaki Uygulamaları: Geleneksel Derleme, Literatür Eczacılık Bilimleri Dergisi. 10(3): 358-371. DOI: 10.5336/pharmsci.2021-83355

[4] Alemdar, N. Aycan, D. Selmi, B. Yıldırım, T. (2019). Conductive polymeric film loaded with ibuprofen as a wound dressing material, European Polymer Journal. 121:109308, 1-8. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109308

[5] Qingqing Guan. Yi Li. Yuan Chen. Yuzhen Shi. Junjie Gu. Bin Li. Rongrong Miao. Qiuling Chena. Ping Ning. (2017). Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for biodiesel production through triglycerides transesterification, Royal Society of Chemistry. 7, 7250-7258. DOI: 10.1039/c6ra28067f

[6] Eun Mi Choi, Kyoung Sub Shin, Taek Sung Hwang. (2010). Preparation and Characterization of a Cation Exchange Membrane Using a Styrene-Hydroxyethyl Acrylate-Lauryl Methacrylate Terpolymer, Macromolecular Research, 18 (6): 577-582. DOI 10.1007/s13233-010-0610-1

BİTKİSEL TAŞIYICI VE UÇUCU YAĞLARIN SPF DEĞERLERİNİN ÖLÇÜLMESİ VE DOĞAL GÜNEŞ KORUYUCU OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN BELİRLENMESİ

Gülnihal Yelken*, Iskender Kılıç, Elif Özmekik, Cansel Peker, Berkay Azmak, Ceren Dilara Camgöz, Atakan Karaca & Elif Yücel

Kimya Mühendisliği İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
gulnihalyelken@iyte.edu.tr

Özet

Doğal güneş koruyucular, güvenlikleri, cilt üzerinde çoklu biyolojik etkileri nedenleri ile son yıllarda ilgi odağı haline gelmişlerdir. Meyve ve sebze tohumlarından elde edilen birçok sıvı yağ hafiftir, viskozitesi düşüktür ve hidrokarbon yağlara göre daha az tıkayıcıdır. Nüfuz etme ve taşıma özelliklerinin yanı sıra doğal tokoferol, karotenoid ve esansiyel yağ asitleri içerikleri onları oldukça değerli kılar. Bitki içeriğinde bulunan aktif maddeler, UV absorpsiyon spektrumu, oksidatif stres ve hücre koruyucu etkileri nedenleri ile kimyasal güneş kremlerine tercih edilmektedirler.

Doğal içerikli yağlar kendi bileşimlerinde bulunan maddeler ile UV koruması sağlarken, cildi nemlendirme, destekleme, koruma özellikleri ile de ön plana çıkmaktadırlar.

Güneş koruma faktörü, güneş kreminin etkinliğinin bir laboratuvar ölçüsüdür; SPF ne kadar yüksek olursa, bir güneş koruyucu güneş yanığına neden olan ultraviyole radyasyonlara karşı o kadar fazla koruma sağlar.

Bu çalışmanın amacı uçucu ve taşıyıcı bitkisel yağların ultraviyole (UV) absorpsiyon yeteneğini değerlendirmek ve bunu güneş koruma faktörü (SPF) değerleri açısından ifade etmektir.

Çalışmamızda nar çekirdeği, primroz, çörek otu, kenevir tohumu, argan,keten tohumu, susam taşıyıcı yağlarının SPF değerleri, 16-3 arasında olduğu saptamıştır. Vanilya, ylang-ylang, çilek, tarçın, günlük, yasemin, ölmez çiçek, rezene uçucu yağlarının SPF değerlerinin de 52-15 arasında olduğu bulunmuştur.

Problem Durumu

Güneş ultraviyole radyasyonları (UVR) üç kategoriye ayrılır: UV-C (200-280 nm), UV-B (280-320 nm) ve UV-A (320-400 nm). UV-C biyolojik olarak en zararlı radyasyondur, ancak ozon tabakası tarafından filtrelenir. UV-B radyasyonu ve daha az ölçüde UV-A radyasyonu cilt kanserine neden olmaktadır. Yeryüzüne ulaşan UV ışınlarının yaklaşık % 95'i UVA ışınlarıdır. UV ışınlarının diğer % 5'i UVB'dir. UVA ışınlarına tüm yıl maruz kalırız. Bunun için yaz kış UVA koruması önemlidir. Güneş koruyucuları UV ışınlarını emen veya bloke eden ve güneş ışığının çeşitli bağışıklık sistemini baskılayıcı etkilerini gösteren kimyasallardır.[1,2]

Bitkilerin kök, meyve ve yapraklarından elde edilen birçok sıvı yağ hafiftir, viskozitesi düşüktür ve hidrokarbon yağlara göre daha az tıkayıcıdır. Nüfuz etme ve taşıma özelliklerinin yanı sıra doğal antioksidanlar ve yağ asitleri içerikleri onları oldukça değerli kılar. Badem, avokado, hindistancevizi, zeytin, susam yağları dahil olmak üzere birçok doğal bazlı güneş koruyucularının UV filtrelerine sahip olduğu bildirilmiştir. Genel olarak cilde uygulandığında bitkisel yağlar kolayca emilir ve büyük bir yayılma kabiliyeti gösterir. Uçucu yağlar, bitkilerin çeşitli kısımlarında bulunan ve koku olarak kullanılan ve oda sıcaklığında buharlaşan koku moleküllerini içerir. Uçucu yağların; fizyolojik (ör. antienflamatuar etkiler), psikolojik (ör. aromaterapi) ve kozmetik etkileri vardır. Uçucu yağların kozmetik endüstrisinde kullanımları en büyük payı parfüm üretimi almakla beraber cilt bakım ürünlerinde etken madde olarak kullanılır [3,4].

Bir güneş koruyucunun etkinliği genellikle, korunan ciltte minimum eritem dozu (MED) üretmek için gereken UV enerjisinin korunmasız ciltte MED üretmek için gereken UV enerjisine bölümü olarak tanımlanan güneş koruma faktörü (SPF) ile ifade edilir.

Minimal eritemal doz (MED), korumasız cilt üzerinde minimum, algılanabilir bir eritem oluşturmaya yetecek en düşük zaman aralığı veya UV ışık ışınlaması dozu olarak tanımlanır. [5,6,7,8] SPF ne kadar yüksekse, ürün güneş yanığını önlemede o kadar etkilidir.

Yöntem

Çeşitli üreticilerin ürettiği, sağlık bakanlığı onaylı, soğuk sıkım yöntemi ile üretilmiş taşıyıcı yağlar ve distilasyon yöntemi ile elde edilen uçucu yağlar yerel eczanelerden satın alındı. Bu çalışmadan kullanılan taşıyı yağlar; nar çekirdeği , primroz, çörek otu, kenevir tohumu, argan, keten tohumu, susam yağlarıdır. Çalışmamızda kullanılan uçucu yağlar; Vanilya, ylang-ylang, çilek, tarçın, günlük, yasemin, ölmez çiçek, rezene uçucu yağlarıdır. Yağların çözünürlüğü, farklı etanol oranlarında belirlendi.

Etanol %1 v/v yağ alınarak başlangıç stok solüsyonu hazırlandı. Yağ konsantrasyonunu yüksek olduğu durumda bulanıklığın arttığı ve absorbance değerlerinin limitler üzerine çıkarak hatalı sonuçlar verdiği gözlemlendi. Daha sonra bu stok solüsyondan %0.1 hazırlandı. Hazırlanan her alikotun absorbans değerleri, Shimadzu UV-Visible spektrofotometre (Shimadzu) kullanılarak, 5 nm aralıklarla 290 ila 320 nm arasında belirlendi.

SPF değerleri 5 nm aralıklarla (290-320 nm) gözlenen absorbans değerleri kullanılarak aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı.

$$SPFspektrofotometrik = CF * \sum_{290}^{320} EE(\lambda) * I(\lambda) * Abs(\lambda)$$

CF = düzeltme faktörü (10), EE (λ) = λ dalga boyuna sahip radyasyonun eritmojenik etkisi, Abs (λ) = λ dalga boyunda

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu araştırmada, piyasada mevcut olan, Sağlık Bakanlığı onaylı taşıyıcı ve uçucu bitkisel yağların SPF değerleri Mansur matematiksel denklemi uygulanarak UV spektrofotometri ile hesaplandı. UV spektrofotometrik yöntem kullanılarak elde edilen taşıyıcı yağların; nar çekirdeği, primroz, çörek otu, argan, kenevir tohumu, keten tohumu, susam, SPF değerlerinin 16-3 arasında olduğu saptamıştır. UV spektrofotometrik yöntem kullanılarak elde edilen uçucu yağların; Vanilya, ylang-ylang, çilek, tarçın, günlük, yasemin, ölmez çiçek, rezene yağlarının SPF değerlerinin de 52-15 arasında olduğu bulunmuştur.

Yağlar kremlerin ve losyonların en önemli bileşenidir. Taşıyıcı yağların SPF değerlerinin bilgisi, çeşitli kozmetik dozaj formlarının formülasyonu için yağların seçiminde büyük rol oynamaktadır. Aynı şekilde uçucu yağların SPF değerleri de etken madde ve koku özellikleri açısından formülasyonlara büyük katkı sağlayacaktır. Bunun yanında bu yağların bilinçli kullanımı karışım oranları ve bunun kullanıcıyı nasıl etkileyeceği konusunda da farkındalık yaratılması amaçlanmaktadır.

Çalışmamız da çok daha fazla sayı da taşıyıcı ve uçucu yağların incelenmesi ve bu bitkilerin emülsyon ve ekstrakt formlarının incelenmesi devam etmektedir. Yaptığımız çalışmanın bugüne kadar olan sonuçları, taşıyıcı yağ grubu için Tablo 1 ve uçucu yağ grubu için Tablo 2 de paylaşılmıştır.

Tablo 1. Taşıyıcı yağlar ve SPF oranları

Taşıyıcı Yağlar	**SPF**
Nar Çekirdeği	16,34
Çörekotu	4,61
Primroz	5,39
Argan	2,51
Kenevir Tohumu	3,94
Keten Tohumu	2,92
Susam	7,22

Tablo 2. Uçucu yağlar ve SPF oranları

Uçucu Yağlar	**SPF**
Vanilya	38,74
Ylang Ylang	17,88
Çilek	13,21
Tarçın	29,62
Günlük	52,52
Yasemin	16,23
Ölmez Çiçek	32,25
Rezene	15,55

Bitkisel formulasyonlu güneş koruyucularının kullanımları UV-B kaynaklı cilt kanserini azaltmak için etkili bir yaklaşım olabilir aynı zamanda çeşitli deri bozukluklarının önlenmesi ve tedavisi için kullanılabilmesi ileri çalışmalarla mümkün hale gelebilir.

Anahtar Kelimeler: doğal güneş koruyucular, spf, bitkisel güneş koruyucular, taşıyıcı yağlar, uçucu yağlar

Kaynakça

1. Matsumura,Y., Ananthaswamy, H.N., Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin, Toxicology and Applied Pharmacology, 195, 3 2004; 298-308

2. de Paula, L., . Parussulo, A. L.A, Araki 1K., . Toma , H. E, Evaluation of Sun Protection Factor of Cosmetic Formulations by a Simple Visual In Vitro Method Mimicking the In VivoMethod,Pharmaceutical Nanotechnology, 101,2,2012; 726-372.

3. Afaq F, Mukhtar H. Botanical antioxidants in the prevention of photocarcinogenesis and photoaging. *Exp Dermatol.* 2006;15:678–84.

3. Wolf R, Wolf D, Morganti P, Ruocco V. Sunscreens. *Clin Dermatol.* 2001;9:452–9.

4. Aburjai T, Natsheh FM. Plants used in cosmetics. *Phytotherapy Res.* 2003;17:987–1000.

5. Bendová H, Akrman J, Krejcí A, Kubác L, Jírová D, Kejlová K, et al. *in vitro* approaches to evaluation of Sun Protection Factor. *Toxicol in vitro.* 2007;21:1268–75.

6. Mansur JS, Breder MNR, Mansur MCA, Azulay RD. Determinação Do Fator De Proteção Solar Por Espectrofotometria. *An Bras Dermatol Rio De Janeiro.* 1986;61:121–4.

7. Pissavini M, Ferrero L, Alaro V, Heinrich U, Tronnier H, Kockott D, et al. Determination of the *in vitro* SPF. *Cosmet Toiletries Oak Park.* 2003;118:63–72.

8. Walters C, Keeney A, Wigal CT, Johnstom CR, Cornelius RD. The spectrophotometric analysis and modeling of sunscreens. *J Chem Educ.* 1997;74:99–102.

TAZE VE KURUTULMUŞ REZENE, ZENCEFİL VE ZERDEÇAL KÖKÜNDEN NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ

Gülnihal Yelken*, Mehmet Batu Günkavuştu, Ecem Keskiner & Derin Ölgün

Kimya Mühendisliği İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
gulnihalyelken@iyte.edu.tr

Özet

Nanoteknoloji, modern uygulamalı bilimin bir alanıdır. 1−500 nm boyutlarında nanomalzemelerin üretimi sadece nanomalzemeler alanında değil, nanotıp; tedavi, tanı, biyolojik sistemlerin izlenmesi ve kontrolünde, hedefli ilaç verme sistemlerinde, kanser kemoterapisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bitkiler ve mineraller gibi doğal kaynaklardan elde edilen ilaçlar ve formülasyonlar dünya çapında büyük bir ilgi görmekte, bunların hastalıklı hücrelere dokulara ve organlara yönelik hedeflemeleri şu anda yoğun bir araştırma altındadır. Günlük kullanımı ile birçok sağlık sorununa da etkisi olduğu bilinen rezene, zerdeçal ve zencefil, doğal çözüm olarak yüzyıllardır kullanılmaktadır. Bu çalışmada, rezene, zerdeçal ve zencefil köklerinin taze ve değişik yöntemlerle kurutulmuş formlarından nano rezene, zerdeçal ve zencefil üretilmesi amaçlanmıştır.

Nano rezene, zerdeçal ve zencefil elde etmenin birçok farklı yöntemi vardır. Farklı çözücülerin ve işleme yöntemlerinin kullanılması, verimi ve kalitesi farklı nano malzemelerle sonuçlanır. Bu çalışmanın temel amacı nano boyutlarda rezene, zerdeçal ve zencefil elde etmek ve elde edilen nano zerdeçal ve zencefillerin yapısal özellikleri açısından karakterize etmektir.

Bugüne kadar yapılan çalışmada nano zerdeçal parçacıklarının boyutları dinamik ışık saçılımı boyut analizine göre ortalama 200 nm, atomik kuvvet mikroskobuna göre 20-40 nm civarındadır. Sonuçlar, hazırlanan nano zerdeçalın küçültülmüş boyutta olduğunu, gelişmiş çözünürlüğe ve etken maddesi olan kurkuminin korunduğunu göstermektedir.

Problem Durumu

Bitkilerin tıbbi amaçlar için hem doğrudan kullanılan hem de ekstrakt edilen geleneksel kullanımı eski zamanlardan beri mevcuttur [1,2]. Bitkiler çeşitli fitokimyasalların kaynağıdır ve düşük yan etkileri, düşük maliyetleri ve insanlar tarafından yüksek kabul görmeleri nedeniyle insan sağlığı için kullanılmaktadır [3].

Nano ölçekli sistem, mikrometre altı olarak da bilinen 0,1µm parçacık çapına sahiptir. Bu, uygulama yolu ve artan terapötik etkiler de dahil olmak üzere çeşitli açılardan çeşitli avantajlar sağlar, bu da bu nanoteknolojiyi araştırmacılar tarafından daha gelişmiş ve geniş çapta incelenir hale getirir. Pek çok çalışma, bitkisel ilaçları nanoteknoloji ile birleştirmiştir çünkü nano boyutlu sistemler aktiviteyi artırabilir, dozajları azaltabilir ve yan etkileri en aza indirebilir.

Nanoteknolojiye dayalı dağıtım sistemlerini kullanan bitkisel ilaçlar, daha az çözünür, zayıf emilen, kararsız maddeleri gelecek vaat eden ilaçlara dönüştürebilmek gibi büyük bir potansiyele ve benzersiz özelliklere sahiptir. Bu nedenle, nanoteknoloji tabanlı dağıtım sistemleri, bitkisel aktiviteyi arttırmak ve bitkisel ilaçlarla ilgili ikilemlerin üstesinden gelmek için umut verici bir beklentiyi temsil etmektedir [4].

Mineraller ve vitaminler açısından zengin olan ve sağlık alanında sık sık kullanılan zencefil, aslen Hindistan kökenli olmasına karşın dünyanın birçok yerinde yetiştirilen bir yeraltı kök bitkisidir [5]. Alternatif tıp ile ilgilenen bilim insanlarının mide rahatsızlıkları, astım, diyabet, kanser tedavisinde kullanılan antioksidan bir bitkidir [6]. Rezenenin kökeni Güney Avrupa ve Akdeniz bölgesidir. Kalsiyum içeriği bakımından zengin bir bitki olup Hindistan ve İran coğrafyalarında alternatif tıpta yaygın kullanımı ile dikkat çekmektedir. İçerdiği anason aromalı yapraklar rezenenin bütün dünyada üretilmesine sebep olmuştur [7].

Zerdeçal özellikle Hindistan'da, çeşitli amaçlarla uzun zamandır kullanılan, zencefilgiller familyasından otsu bir bitkidir. Zerdeçal genel olarak kök halinde, öğütülmüş ya da yağ reçinesi halinde tüketilir, boya malzemesi olarak kullanılır. Zerdeçalın tıbbi kullanım alanları da geniştir. Geleneksel Hint ve Çin tıbbında zerdeçal, kendine yer bulmuştur. Kurkumin, zerdeçalın içerinde bulunan ve zerdeçalın tıbbi özelliklerini veren kimyasaldır. [8,9,19]. Zerdeçal ekstraksiyonu su veya alkol çözeltileri ile yapılabilir.

Yöntem

Zerdeçal örnekleri hazırlanırken; taze kök halinde (RAW), marketlerde hazır paketli olarak elde edilen toz formu (TN1), Aldrich C77270 Kurkumin (≥94% (Kurkuminoid), ≥80% (Kurkumin) (Cur-Al)) kullanıldı.

Başlangıçta 4 gram RAW, TN1 örnekleri alındı. Bu numuneler sırasıyla 50 mililitre saf su ile yavaşça karıştırıldı ve daha sonra termal çalkalamada 60 santigrat derecede gece boyunca karışmaya bırakıldı. Numuneler daha sonra 7500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenerek elde edilen karışımdan ekstrakt edilmiş zerdeçal-kurkumin formu ayrıldı. Santrifüj işleminden sonra elde edilen sıvılar, zerdeçal-kurkumin tozları elde etmek için dondurarak kurutucuya konuldu. Dondurmalı kurutucudan alınan numuneler sonucunda yapısal olarak farklı olduğu düşünülen zerdeçal tozları elde edildi.

RAW, TN1 dan elde edilen kurkumin tozları ile kurkumin oranlarını karşılaştırmak amacı ile Aldrich firmasından sağlanan kurkumin (Cur-Al) örnekleri FTIR, Zeta Potansiyel, Parçacık Boyut Analizi (DLS), Atomik Kuvvet Mikroskopu (AM) yöntemleri ile analiz edildi.

Bugüne kadar yapılan analizler göstermiştir ki uyguladığımız bu yöntemlerle nano rezene, zerdeçal ve zencefil üretimi yapılabilmektedir. Optimum koşullarda maksimum verimle nano rezene, zerdeçal ve zencefil üretimi bu çalışma sonunda ortaya çıkacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu araştırmada, nano rezene, zerdeçal, zencefil eldesi için, taze, marketlerde hazır paketli olarak elde edilen toz formları, güneşte, fırında ve dondurularak kurutulmuş rezene, zerdeçal, zencefil köklerinin ekstraksiyonun nano yapılarına etkisi araştırılmaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmada zerdeçalın analizlerinin bir kısmı tamamlanmış olup, rezene, zerdeçal ve zencefilin değişik kurutma koşullarındaki analizleri devam etmektedir.

FTIR analiz sonuçları değerlendirilen RAW, TN1 ve Cur-Al numunelerinde belirli moleküler bağların varlığı grafiklerdeki bazı bölgelerden anlaşılmaktadır. FTIR sonuçları incelendiğinde 1300-1600 cm^{-1} bandında C-O-C olduğu ve 1600 cm^{-1} ile 3000 cm^{-1} civarında OH piklerinin olduğu grafikten görülmektedir. Tespit edilen bu C-O-C bantları ve OH tepe noktaları, tüm RAW, TN1 ve Cur-Al numuneleri için ortaktır. Bu da bize elde edilen ekstraktlarda kurkuminoid etken maddesinin bulunduğunu ve elde edildiğini göstermektedir.

Tablo 1. Tanecik boyutu DLS

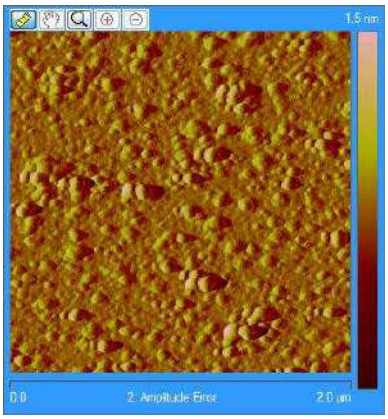
RAW	**TN1**	**Cur-Al**
(nm)	(nm)	(nm)
219,8	324	1428
218,3	412	1571
224	306	1458

Nano zerdeçal-kurkuminin parçacık boyutunu değerlendirmek için DLS (Dinamik Işık Saçılımı) kullanıldı. Zerdeçal tane boyutu açısından incelendiğinde, RAW, TO1 ve TN1'in genel olarak 200-400 nm bandında olduğu görülmektedir. Buna karşılık, Cur-Al sonuçları 1400 nm gibi oldukça büyük bir parçacık boyutuna sahip olduğu gözlemlendi. Bu durumda Cur-Al kurkumin tozunun nano boyutlarda olmadığı anlaşıldı.

Tablo 2. Zeta potansiyel ölçümü, pH 6-6.5 arasında

RAW at pH 6,4	**PTN1 at pH 6,66**	**Cur-Al at pH 6,08**
(mV)	**(mV)**	**(mV)**
-0,107	-0,134	0,226
-0,0334	-0,608	0,184
-1,03	-0,299	-0,408

Zerdeçal parçacıkları arasındaki yüzey potansiyelini ölçmek için yapılan ölçümler sonucunda, zeta potansiyel verileri, toz kurkuminin yüzey yükünün pzc (sıfır yük noktası) civarında olduğunu, yani pH 6 civarında pozitif ve negatif yüklü parçacıklar olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. Taze zerdeçaldan üretilen nano zerdeçalın (RAW) atomik kuvvet mikroskobu yüzey görünümü ve parçacık boyut analizi (ortalama 20-40 nm).

Bugüne kadar yapılan analizler gösterdi ki uyguladığımız bu yöntemlerle nano rezene, zerdeçal ve zencefil üretimi yapılabilmektedir. Optimum koşullarda maksimum verimle nano rezene, zerdeçal ve zencefil üretimi bu çalışma sonunda ortaya çıkacaktır.

Anahtar Kelimeler: Nano, Rezene, Zerdeçal, Zencefil, bitkisel nano malzemeler, bitkisel ekstarktlar

Kaynakça

1. Ijaz, S.;Plant Derived Anticancer Agents: A Green Approach towards Skin Cancers. *Biomed. Pharmacother.* **2018**, *103*, 1643–1651.

2. Enrico, C. Nanotechnology-Based Drug Delivery of Natural Compounds and Phytochemicals for the Treatment of Cancer and Other Diseases. In *Studies in Nat.Prod. Chem.*; Elsevier, 2019;62.

3. Martins-Gomes, C., Nanophytosomes: A Novel Approach for the Delivery of Herbal Drugs. In *Systems of Nanovesicular Drug Delivery*; Elsevier: 2022; pp. 239–257.

4. Sandhiya, V., Review on Herbal Drug Loaded into Pharmaceutical Carrier Techniques and Its Evaluation Process. *Futur. J. Pharm. Sci.* **2020**, *6*, 1–16.

5. Ajayi, O.A, Effect of drying method on nutritional composition, sensory and antimicrobial properties of Ginger , Int.Food Research J. 201724(2): 614-620

6. Singletary, K., GingerAn Overview of Health Benefits, , *Nutrition Today* 45(4):p 171-183, 2010.

7. Cvetkovic,D., Effect of different extraction techniques on the composition of essential oil isolated from fennel rhizome, Journal of Essential Oil Research 5, 1,2023

8. Govindarajan, V.S., Turmeric — chemistry, technology, and quality C R C Critical Rev. in Food Sci. Nut. , 12, 3, 1980 :199-301

9. Smith, S. R R ,Curcumin and cognition: a randomised, placebo-controlled, double-blind study of community-dwelling older adults Br. J. Nut., 2016 Jun;115(12):2106-13.

10. Nelson,KM., The Essential Medicinal Chemistry of Curcumin , J. Med. Chem. 2017, 60, 5, 1620–1637

KUNİTSA (ACHİLLEA MİLLEFOLİUM) BİTKİSİ ETİL ASETAT EKSTRAKTININ HPLC İLE ANALİZİ, ANTİOKSİDAN VE ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Rana Arıduru [1,*] & Gülnur Arabacı [2]

[1] Kimya Teknolojisi Sakarya Üniversitesi
[2] Biyokimya Sakarya Üniversitesi
ranakoksal@hotmail.com

Özet

Balkanlarda yetişen *Achillea millefolium* bitkisinin antioksidan ve antimikrobiyal özellikleri araştırılmıştır. Bilinen 250'yi geçen Civanperçemi türünden Kunitsa (*Achillea millefolium*) *Compositae* familyası *Achillea* alt grubuna ait türdür [1]. Alternatif tıpta antimikrobiyal, antispazmodik, astrenjan, karminatif, diyaforetik, sindirimi kolaylaştırıcı, uyarıcı ve vazodilator olarak kullanılır. Bitkilerdeki fenolik bileşenler antioksidan aktivite göstermekte olup kalp, akciğer, karaciğer gibi birçok kronik hastalık ve kanser türlerinde tedavi edici etki gösterir bu yüzdende vücudun endojen savunma sistemi diyetteki antioksidan bileşiklerle desteklenmelidir [2]. Bu çalışmada; Bitkinin etil asetat ekstraktının Folin Ciocalteu (FCR) metodu ile toplam fenolik bileşenleri [3] ve DPPH serbest radikal giderici etkisi [4] UV yöntemi ile analiz edilmiş, antioksidan profili HPLC [5] ile desteklenmiş ve disk difüzyon metoduyla [6] *Escherichia. coli (ATCC25922)* ve *Staphylococcus.aureus (ATCC25923),* suşlarına karşı *in vitro* ortamda antimikrobiyal etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, Kunitsa bitkisinin etil asetat ekstraktının 14.07 mg GAE/g ekstrakt toplam fenolik bileşene sahip olduğunu ve DPPH serbest radikal giderim aktivitesinin ise % 20.32 değerinde olduğunu göstermiştir. Kunitsa ekstraktının HPLC ile gallik asit, kafeik asit, vanilik asit ve rutin fenolik bileşenleri tespit edilmiştir. Antimikrobiyal aktivite sonuçlarına göre ise her iki bakteri suşuna karşı aktivite göstermiştir. Aktivite çalışmaları; çözücü seçiciliğinde etil asetat solventinin bitki için uygun bir çözücü olduğunu ve Kunitsa bitkisinin araştırılan özellikleri taşıdığını göstermiştir.

Problem Durumu

Organizma; Fiziksel etkenler, solunum, metabolizma, ksenobiyotiklerin otooksidasyonu gibi hücresel koşullardaki kimyasal olaylar nedeniyle çevrede oluşan yan ürünler ve birçok hastalığa eşlik eden stresle birlikte reaktif oksijen türlerine (ROT) sürekli maruz kalmaktadır. Antioksidanlar dengeyi bozacak şekilde radikal üretilmesini önleyerek, meydana gelen serbest radikallerin etkilerini en aza indirerek, oksidatif hasarı hafifleterek veya onararak etki gösterir. İnsanlar oral uygulama yoluyla; antioksidan konsantrasyonlarını önemli ölçüde arttırabilir ve vücudun savunmasını tam kapasitede tutmak için ihtiyaç duyduğu ek radikal toplayıcıları sağlayabilir [7]. Fenolik yapılar önemli ve etkili serbest radikal yakalayıcıları olduğundan son 20 yıldır her sektördeki işleme endüstrisi doğal koruyucu olarak fenolik bileşikler içeren bitki özütlerinin kullanımını alternatif olarak önermektedir.Yapılan araştırmalarda antioksidan ve antimikrobiyal içeriği ispatlanmış besinlerin tüketimi sonucu, hastalıklara yakalanma

riskinin azaldığı, iyileşme süreçlerindeki yardımlarıyla ölüm oranlarında kayda değer azalmalar olduğu bildirilmiştir [8]. Yapay içerikli maddelerin yan etkilerinin son yıllarda çok fazla artması ve antibiyotik gibi yapay ilaçlara karşı mikroorganizmaların yüksek direnç oluşturmaları doğal bitkisel bileşenlerin önemini daha da arttırmış olup birçok araştırma yapılmıştır [9]. Bu sayede bitki ekstrelerinin antioksidan olarak kullanımı yanında antimikrobiyal olarak da kullanımı geliştirilmekte ve önerilmektedir [10].Bu nedenlerle çalışmamızda halk arasında şifa amaçlı kullanılan Balkanlarda Kunitsa olarak bilinen *A. millefolium* bitki türünün etil asetat ekstraktının Folin Ciocalteu(FCR) metodu ile toplam fenolik bileşenleri , DPPH serbest radikal giderici etkisi spektrofotometrik UV yöntemi analiz edilmesi ve antioksidan profilinin HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi) ile desteklenmesi ve disk difüzyon metodu kullanılarak ekstraktların *Escherichia. coli (ATCC25922) ve Staphylococcus.aureus (ATCC25923)* suşlarına karşı *in vitro* ortamda antimikrobiyal etkisinin araştırılması amaçlanmış olup aktivite çalışmaları sonucunda çözücü seçiciliği esasında etil asetat solventinin bitki için uygun bir çözücü olup olmadığı ve Kunitsa bitkisinin araştırılan özellikleri taşıyıp taşımadığı belirtilmek istenmiştir.

Yöntem

Folin metodu toplam fenolik madde analizi:0,5 ml örnek veya standart, %10'luk 2.5 ml FCR ve %20'lik 7,5 ml sodyum karbonat çözeltisi tüpe eklenerek 2,5 saat 24ºC bekletildi. Çözelti absorbansları UV Spektrofotometresi'nde 750 nm'de ölçüldü. Analizler üç tekrarlı yapılarak okuma esnasında blank olarak numune yerine her birinin çözücüsü ile hazırlanmış çözeltiler kullanıldı.Gallik asit grafiğine göre bitki ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarı mg gallik asit/g ekstre olarak hesaplandı.

*DPPH serbest radikali giderim aktivitesi analizi:*Troloks ve BHT maddeleri standart olarak kullanılmış olup 50 µg ile 1000 µg aralığında konsantrasyona sahip 1 mL bitki ekstrakt ve standartlar üzerine 4 mL DPPH ilave edildi.1 mL etanolün 4 mL DPPH ilavesiyle kontrol çözeltiside hazırlandıktan sonra tüm çözeltiler 24ºC 30-35 dk bekletildi.517 nm dalga boyunda absorbansları ölçüldü ve kontrole karşı numune absorbansları değerlendirildi.

*HPLC(Yüksek Performans Sıvı Kromotografisi):*Antioksidan özellikteki standartlara göre özel bir metod oluşturulmuş olup standart alıkonma zamanları belirlendi ve standart grafikleri çizildi. Numune çözeltileri ise metoda uygun şekilde HPLC'de okunup içerdikleri antioksidan özellik gösteren standartların alan değerleri hesaplandıktan sonra standart grafiklerde yerine konup miktarları belirlenmiştir.

*Disk difüzyon yöntemi:*Bitkilerin antimikrobiyal aktivitelerini belirlemek için laboratuvar çalışmalarına uygun disk difüzyon yöntemi uygulandı. Bitkilerin konsantrasyonları 20 mg/ml olacak şekilde antimikrobiyal etkisi incelenecek çözeltiler hazırlanıp bakteri suşlarına karşı aktivite değerlendirmeleri yapılır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Kunitsa bitkisinin etil asetat ekstraktının 14,07 mg GAE/g ekstrakt toplam fenolik bileşene sahip olduğunu ve DPPH serbest radikal giderim aktivitesinin ise % 20,32 değerinde olduğunu göstermiştir. Kunitsa ekstraktının HPLC ile gallik asit, kafeik asit, vanilik asit ve rutin fenolik bileşenleri tespit edilmiştir. Antimikrobiyal aktivite sonuçlarına göre ise her iki bakteri suşuna karşı aktivite göstermiştir. Aktivite çalışmaları; çözücü seçiciliğinde etil asetat solventinin bitki için uygun bir çözücü olduğunu ve Kunitsa bitkisinin araştırılan özellikleri taşıdığını göstermiştir. Çeşitli aromatik bitkilerde toplam fenolik madde miktarı ile yapılan çalışmalarda su-etilasetat karışımı özütleri 2,40-50,80 mg GAE/g, metanol özütleri ise 1,20-36,50 mg GAE/g olarak kaydedilmiştir [11]. Bitki ekstraktlarıyla yapılan benzer bir DPPH radikali giderme çalışmasında da metanol, etil asetat ve metanol ekstraktlarının antiradikalik aktivite ile toplam fenolik madde içeriği ilişkisi vurgulanmıştır [12]. Standart fenolik bileşiklerin HPLC profillerinin belirlenmesi çalışmasında 1: Gallik asit,2: Eskulin,3: Klorojenik asit,4: kafeik asit,5: Vanilik asit,6: Rutin,7: Naringin olmak üzere yedi adet bileşik tespit edilmiş olup Kunitsa etil asetat ekstraktının bu bileşenlerden yukarıda belirtilen dört tanesini içerdiği tayin edilmiştir.*Staphylococcus aureus (ATCC25923)* bakterisene karşı *Kunitsa (A. millefolium)'* un etil asetat ekstraktının 9 mm İZÇ(İnhibisyon Zon Çapı:mm), *Escherichia coli (ATCC25922)* bakterisine karşı ise 8 mm İZÇ aktivite gösterdiği belirlenmiştir.İnsanların sağlık konusuna doğal ürünlere daha fazla ilgi göstermeye başlamaları, ilaç gibi tıbbi etkili ürünleri yan etkileri dolayısıyla kullanmak istememeleri ile birlikte doğal ürünlerin ve fonksiyonel gıda ürünlerinin önemi artmıştır. Doğal ürünlerin direkt ya da çay şeklinde tüketimlerinin yanı sıra gıdalara eklenerek de kullanımı oldukça yaygındır. Günümüzde en yaygın kullanılan fonksiyonel gıda takviyelerinden birisi antioksidanlardır. Günümüzde geleceğe yönelik antioksidan olarak kullanılan sentetik ajanların yan etkilerinden dolayı yerlerini alabilecek doğal antioksidan arayışları devam etmekte ve ilgi giderek artmaktadır. Bu tip araştırmalarla yüksek antioksidan aktivitesi gösteren en uygun solvent ekstraktlı bitkileri belirleyerek özellikle ilaç ve gıda üretim proseslerindeki araştırma ve geliştirme merkezlerinde antioksidan özelliklerinin belirlenmesiyle çalışmaların endüstriyel sanayi uygulamalarına yönelik devamlılığının sağlanması önerilmektedir. Sağlık sistemlerindeki antioksidan etkilerin incelenmesi çalışmaları ile de hastalıklara karşı tedavi edici alternatif yolları uygulamaya yönelik devamlılığının sağlanması düşünülmekte olup ilaç sanayi ile olumlu birlikteliklerin yapılması tavsiye edilmektedir. Bakteri kaynaklı hastalıklara karşı günümüzde kullanılan çoğu antibiyotik ilaç, bakterilerin etken maddeye karşı gösterdiği direncin artması yüzünden etkisiz hale gelmektedir. Bu nedenle insanlar çok eskilerden beri faydalanılan bitkilere ve bitkilerle tedavi olarak bilinen alternatif tıpa doğru yöneltmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada yöresel olarak şifa içeren bitki olarak kabul edilen ve kullanılan *Kunitsa* otunun direkt bitki kaynaklı özel bir ayrıştırma işlemi uygulanmadan hem antioksidan hem de antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan aktivite, Antimikrobiyal aktivite, HPLC, Achillea millefolium, Kunitsa otu.

Kaynakça

[1] www.herbalisatabay.com *Achillea Millefolium/202*

[2] Schroder H.,Protective mechanism of the mediterranean diet in obesity and type 2 diabetes, Journal of Nutritional Biochemistry. 2007, 18,149-160.

[3] Gamez-Meza N.; Norıega-Rodrıguez J.A.; Medına-Juarez L.A.; Ortega-Garcia J.; Cazarez-Casanova R.; Anguloguerrero O. J.A.O.C.S., 1999,76, 1445.

[4] Bloıs M. S. Antioxidant determinations by the use of a stable freeradical, Nature. 1958, 181,1199–1200.

[5] Eser, B., Sepıcı Dınçel, A., 2018. Kromatografiye giriş, yüksek performanslı sıvı kromatografi kullanımında b

asit ipuçları, Journal of Health Services and Education; 2(2): 51-57 ISSN: 2636-8285

[6] Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Dergisi, 2016. Journal of Turkısh Socıety of Mıcrobıology ISSN 0258-2171 e-ISSN 2458-7516http://tmc.dergisi.org/pdf/tmc_supplement_2016.pdf

[7] Bourdon, E., Blache, D. 2001. The importance of proteins in defense against oxidation. Antioxidants Amp; Redox Signaling, 3 (2) ; 293-311.

[8] Ak, T. 2006. Curcumin'in antioksidan ve antiradikal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[9] Nakiboğlu, M., Otan, H. 1994. Flavonoids of the medicinal plants. Anadolu, Journal of AARI, 4, 1, 70-93.

[10] Hsieh, P. C., Mau, J. L., Huang, S. H. 2001. Antimicrobial effect of various combinations of plant extracts. Food Microbiol., 18, 35-43.

[11] Wong, C., Li, H., Chen,g K., 2005. A Systematic survey of antioxidant avtivity of 30 chinese medicinal plants using the ferric reducing antioxidant power assay. Food Chem.. 97: 705-711

[12] Mılıauskas, G., Venskutonis, P. R., Van Beek, T. A., 2004. Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts, Food chemistry, 85 (2): 231-237.

JELLAN GAM ESASLI YARA ÖRTÜ FİLMLERİN IN-VİTRO ÖZELLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Gülsüm Acar [1], Bengi Özkahraman [2] & Zehra Özbaş [1,*]

[1] Kimya Mühendisliği Çankırı Karatekin Üniversitesi
[2] Polimer Malzeme Mühendisliği Hitit Üniversitesi
zehraozbas@karatekin.edu.tr

Özet

Yara örtü malzemeleri, cerrahi işlem gerektirmeden yara iyileşmesini desteklemenin en yaygın yoludur. Bu malzemeler; film, hidrojel, hidrokolloid, hidroaktif, köpük, aljinat ve hidrofiber formunda olabilirler. Kullanılacak malzemenin formu yaranın derinliğine ve eksüda miktarına bağlıdır. Film formundaki yara örtü malzemeleri; ambalajından kolayca çıkarılabilen, kırılmaya karşı dirençli, esnek, yara yüzeyine iyi yapışan-kalıcı olan ve eksüdaları emme kapasitesi yeterli olan malzemelerdir. Bu filmlerin, aktif bileşenleri yapısına dahil edebilmesi ve bunları yara bölgesinde salma yeteneğine sahip olması gereklidir. Özellikle, protein ve polisakkarit bazlı filmler, yara iyileşmesindeki avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sunulan çalışmada, polisakkarit yapıdaki jellan gam (GG), karboksimetil selüloz (CMC) ve hyaluronik asit (HA) polimerleri varlığında timol içeren yara örtü filmleri hazırlanmıştır. Elde edilen filmlerin yapısal karakterizasyonu FTIR ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. İstenilen malzemenin yara örtüsü olarak kullanım potansiyelini gözlemlemek için şişme ve degradasyon davranışları incelenmiş ve timolün salım profili belirlenmiştir. L929 fibroblast hücre hattına karşı *in vitro* biyouyumluluk ve yara iyileşme testleri gerçekleştirilmiştir.

Problem Durumu

Son yıllarda, bitki ekstraktları, çeşitli tıbbi amaçlar ve özellikle yara iyileştirme uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyolojik olarak aktif bileşenler içeren şifalı bitkiler, terapötik etkiler sergiler. Bitki esansiyel yağları çiçeklerden, tohumlardan, yapraklardan, meyvelerden ve köklerden elde edilen ve gıda katkı maddelerinde, parfümlerde ve aromaterapide yaygın olarak kullanılan hidrofobik, aromatik ve uçucu sıvılardır. İlginç bir şekilde, bitki esansiyel yağları, onları farklı tıbbi uygulamalar için uygun hale getiren çeşitli biyoaktif, antibakteriyel, antifungal, antiviral, böcek öldürücü ve antioksidan bileşenler açısından zengindir. Bu tür bitki ekstraktları, geleneksel tıpta uzun yıllardır uygulamalarıyla bilinmesine rağmen, son yıllarda tıbbi ve farmasötik uygulamaları çok daha fazla dikkat çekmiştir [1].

Biyopolimerler olarak da bilinen doğal polimerler, mikrobiyal, bitki ve hayvan kaynaklarından elde edilmektedir. Bu polimerler, toksik olmama, iyi sito-uyumluluk, orijinal hücre dışı matrisi yakından simüle etme, immünojenik olmama ve kolayca bulunabilme gibi özellikleri nedeniyle biyomedikal araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir. Doğal polimerlerin, biyobozunurluk, toksik olmama ve biyouyumluluk gibi özelliklerinden dolayı sentetik polimerlere göre yara tedavisinde daha çok tercih

edilmektedir. Timol ise, antioksidan, antiinflamatuar, lokal anestezik, ağrı kesici, antiseptik, antikanser, antifungal ve antibiyotiğe dirençli olanlar üzerinde bile hem gram pozitif hem de gram negatif bakterilere karşı antibakteriyel özellikler sergilemektedir [2]. Bu sebeple timol içeren biyopolimer esaslı filmler sentezlenmiştir.

Yöntem

Yara örtü malzemesi olarak tasarlanan filmler çözücü-döküm yöntemi ile hazırlanmıştır [3]. Öncelikle, GG (%1,5), CMC (%2) ve HA (%1)'nın sudaki çözeltileri ayrı ayrı 50°C'de sürekli bir karışma yaparak hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden homojen bir karışım elde edildikten sonra plastikleştirici (gliserol) eklenmiştir. Ardından, katı polimer ağırlığının %0, %5 ve %10'u oranında timol etanolde çözünerek bu karışıma ilave edilmiştir. En son olarak, etanolde hazırlanan 1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimid çözeltisi çapraz bağlayıcı olarak eklenmiştir. Elde edilen karışımlar Teflon petri kabına döküldükten sonra 30°C'de kurumaya bırakılmıştır. Filmlerin karakterizasyonu FTIR ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan yara örtü malzemelerinin şişme kapasitesi gravimetrik yöntem ile belirlenmiştir [4]. 37°C'deki çalkalamalı su banyosunda önceden tartımı alınmış filmler PBS (Fosfat tamponlu tuz) çözeltisine daldırılmış ve 24 saat sonunda şişme denge değeri belirlenmiştir. Hazırlanan filmlerin hidrolitik degradasyon oranı ise 21 gün boyunca 37°C'de PBS'te bekletilerek değerlendirilmiştir. In vitro ilaç salımı çalışması için timol yüklü filmler PBS'e daldırılmış ve bir çalkalamalı karıştırıcıda 37°C'de 100 rpm'lik karışma hızında inkübe edilmiştir [5]. Sentezlenen yara örtü filmlerin sitotoksik aktivitesi MTT yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir [5]. Örneklerin yara iyileştirme yetenekleri ise *in vitro* yara iyileştirme testi ile belirlenmiştir [6]. Sitotoksisite ve yara iyileştirme testlerinde L929 fare fibroblast hücre hattı kullanılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sunulan çalışmada, GG/CMC/HA filmlere bitki ekstraktı olarak ağırlıkça %5 ve %10 oranında timol başarılı bir şekilde ilave edilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları timolün yapıya dahil olduğunu göstermektedir. Timol içermeyen film kompakt ve yoğun bir yapı sergilerken, timol ilavesi ile filmlerin morfolojisinde değişiklikler meydana gelmiştir. Filmlerin kuruması sırasında timol kristalleri oluşmuş ve timol yüklü filmlerin mikro yapısı değişerek yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Şişme çalışmaları hazırlanan yara örtü malzemelerinin yara eksüdasyonunu emmek için uygun bir potansiyele sahip olabileceğini göstermiştir. Degradasyon çalışmalarında, şişme oranı daha yüksek olan filmlerin ağırlık kaybının da daha fazla olduğu bulunmuştur. Timolün kümülatif salım miktarı, yapıya ilave edilen timol miktarının artmasıyla artış göstermiştir. Sentezlenen filmlerden ilk saate ani salım gözlenirken, sonrasında timolün kontrollü olarak salımı gerçekleşmiştir. Biyomalzeme uygulamalarında yara örtü malzemesi olarak potansiyele sahip filmlerin in vitro sitotoksisitesi MTT kolorimetrik yöntemi ile incelenmiştir. Yapılan MTT testi sonuçlarına göre, sentezlenen yara örtü filmlerinin hücre canlılığı sonuçları kontrol grubuyla karşılaştırılabilir düzeyde bulunmuştur, hazırlanan filmlerin biyouyumlu olduğu ve en yüksek biyouyumluluğa ağırlıkça %5 oranında timol içeren filmin sahip olduğunu belirlenmiştir. Yara örtüsünün fibroblast migrasyonunu teşvik etme potansiyelini belirlemek için yapılan *in vitro* çizik testi sonuçlarından yara yüzey alanının tüm formülasyonlar için zamanın artmasıyla (0. saatten 24. saate) azaldığı görülmüştür. Timol içeriği daha düşük olan yara örtüsünün (ağırlıkça %5),

timol içeriğinin daha yüksek olan yara örtüsüne kıyasla daha iyi bir iyileştirme sağladığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, L929 fibroblast hücresinin göçü ve çoğalması açısından önemli ölçüde iyileştirme sağlayan ve klinik kullanım için değerlendirilebilecek olan ağırlıkça %5 oranında timol içeren film potansiyel bir yara örtü malzemesi adayı olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Jellan gam, Timol, Yara örtü

Teşekkür

Bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MF211221L23 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Kaynakça

[1] Najafloo, R., Behyari, M., Imani, R., & Nour, S. (2020). A mini-review of Thymol incorporated materials: Applications in antibacterial wound dressing. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, *60*, 101904.

[2] Koosehgol, S., Ebrahimian-Hosseinabadi, M., Alizadeh, M. and Zamanian, A. 2017. Preparation and characterization of in situ chitosan/polyethylene glycol fumarate/thymol hydrogel as an effective wound dressing. Mater. Sci. Eng. C, 79: 66–75.

[3] Savencu, I., Iurian, S., Porfire, A., Bogdan, C. and Tomuta, I. 2021. Review of advances in polymeric wound dressing films. React. Funct. Polym., 168: 105059.

[4] Hajian, M., Mahmoodi, M. and Imani, R. 2017. *In vitro* assessment of poly (vinyl alcohol) film incorporating aloe vera for potential application as a wound dressing. J. Macromol. Sci. Phys., 56: 435–450.

[5] Özkahraman, B., Özbaş, Z., Yaşayan, G., Akgüner, Z. P., Yarımcan, F., Alarçin, E. and Bal-Öztürk, A. 2022. Development of mucoadhesive modified kappa-carrageenan/pectin patches for controlled delivery of drug in the buccal cavity. J. Biomed. Mater. Res., 110: 787–798.

[6] Özen, N., Özbaş, Z., İzbudak, B., Emik, S., Özkahraman, B. and Bal-Öztürk, A. 2022. Boric acid-impregnated silk fibroin/gelatin/hyaluronic acid-based films for improving the wound healing process. J. Appl. Polym. Sci., 139(9): 51715.

ÇAYDAKİ KAFEİNİN ANALİZ YÖNTEMLERİNİN İNCELENMESİ

Damla Kardeşlik, Büşra Nur Köseoğlulları Ayaztaş, Ali Öztürk & Cemile Yerlikaya*

Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
yerlikayace@itu.edu.tr

Özet

Çay, dünya çapında popüler bir içecek olan Camellia sinensis bitkisinin yapraklarından elde edilen bir ticari üründür. Çay bitkisi özellikle Çin'in güney bölgelerinde, Hindistan, Tayland ve Vietnam gibi ülkelerde yaygın olarak yetiştirilmektedir. Türkiye'de çay üretimi 1917 yılında Rize'de başlamış olup, günümüzde dünya çay üretiminin %6'sını gerçekleştirerek beşinci sırada yer almaktadır. Kafein, çay, kahve, kola cevizi, kakao tanelerinde bulunan bir alkaloiddir ve çayın enerji verici etkisiyle ilişkilendirilir. Kafein miktarı çayın çeşidine göre değişiklik gösterse de genellikle %1-4 arasında bulunur. Merkezi sinir sistemi için güçlü bir uyarıcı olmasına rağmen, yüksek miktarlarda alınan kafein gastroin testinal sistemde ciddi tahrişler ve istenmeyen pek çok etkiler meydana getirebilir. Bu nedenle, çay endüstrisinde kafein miktarının belirlenmesi önemli bir konudur. Dolayısıyla, günlük hayatımızda yiyecek, içecek ve ilaçlar yoluyla aldığımız kafeinin bu ürünlerdeki konsantrasyonlarının belirlenmesi önemli ve zorunlu bir hale gelmiştir [1,2,3,4]. Çaydaki kafeinin analizine dair birçok çalışma bulunmasına rağmen, UV spektrofotometre cihazı daha pratik ve erişilebilir olduğu için birçok çalışmada UV spektrofotometre kullanılmaktadır. Bu çalışmada öncelikle UV spektrofotometre ile yapılan kafein analizleri incelenmiş, analize etki eden ön hazırlık ve cihaz kullanım şartları irdelenmiştir.

Problem Durumu

Çayın kafein içeriğini analiz etmek ve ölçmek için, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), ultraviyole-görünür spektroskopi (UV), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), nükleer manyetik rezonans (NMR), iyon kromatografisi ve sıvı kromatografisi gibi yöntemler kullanılmaktadır. 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. Çaydan kafeinin analizi için de UV spektrofotometre yöntemi oldukça uygundur ve hem çaydan doğrudan ekstraksiyon ile edilen çözeltilerde hem de çay deminin ekstraksiyonu ile elde edilen çözeltilerde ölçüm mümkündür. Demin doğrudan ölçümü ile yapılan çalışmalar az sayıdadır. Kafeinin çaydan ekstraksiyonu için öncelikle çayın demlenmesi gerekmektedir. Katı/sıvı 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. Kafein analizlerinin tartışılacağı bu tezde öncelikle kafeinin doğrudan ektrakte edildiği

çalışmalara yer verilecektir, daha sonra demleme ve ardından ekstraksiyonun yapıldığı çalışmalar tartışılacaktır.

Yöntem

Kafein doğrudan ekstrakte edilip yine bazı aşamalardan geçilerek HPLC, GC, GCMS ve UV ile analiz edilmektedir. Ekstraksiyonda çözücüler, çözücü karışımları ve bazen de su kullanılabilmektedir. Su ile yapılan ekstraksiyon çalışmaları düşük sıcaklıkta, ya da riflaks uygulanarak reaktörde gerçekleştirildiği için demleme olarak gruplanmamış ve bu konu altında sunulmuştur. Doğrudan ekstraksiyonda önce kullanılan çözücülerden bahsedilecek, daha sonra sırasıyla Katı/Sıvı oranı (K/S), ekstraksiyon süresi, karıştırma hızı ve sıcaklık etkisi konuları tartışılacaktır. Kafeinin demleme yapılarak analizi için öncelikle katı/sıvı oranı, sıcaklık, demleme süresi gibi demleme koşulları belirlenmelidir. Demleme işleminde (brewing, infusion) su kullanılmaktadır. Bu çalışmada K/S oranı, demleme süresi ve sıcaklığı, elde edilen demden kafeinin alınmasında kullanılan çözücüler ve analiz şartları işlenmiştir. K/S oranı demlemede kullanılan (çay ya da kahve) miktarının (g), su hacmine (100 mL) oranı olarak ifade edilecektir. Her iki durum için iki ayrı tablo oluşturulmuş olup, tartışmalar yapılacaktır. Tablolarda Çalışmacı isimleri ve tarih, numune, standart çözelti, çözücü, K/S oranı, sıcaklık, zaman, karıştırma özellikleri, analiz ayrıntıları, cihaz dalga boyu değeri ve kafein miktarları sunulmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Demleme ile yapılan çalışmalarda genellikle sonuçlar UV/Vis cihazı ile okunur fakat doğrudan ekstraksiyon genellikle GC ve HPLC cihazlarının kullanımında çok yaygındır. Kafein hem doğrudan hem de su ile demleme yapılarak çay/kahve' den alınabilir. Demleme yöntemi biraz daha uzun bir işlem gerektirebilir, çünkü demden kafeinin bir çözücü ile tekrar alınması gerekmektedir. Kloroform, ekstraksiyon ve demleme sonrası kafeinin demden alınması için en çok kullanılan çözücüdür. EtOH' da iyi bir çözücüdür, su ile karıştırılarak kloroformun etkinliğine ulaşılabilir. Karıştırma hem ekstraksiyon hem de demleme için kafeinin katı yapısından sıvı faza geçişini artırıcı rol oynar fakat hızlı karışım girdaplar oluşturarak temas yüzeyinin düşmesine neden olur ve düşük kafein değerleri elde edilebilir. Hem doğrudan ekstraksiyon hem de demleme kullanılarak kafein analizi için K/S oranı önemlidir. Çay ya da kahvenin fazla miktarda kullanılması, konsantrasyon farkını azaltacak ve kafein difüzyonu yavaşlayacak ya da sonuçta duracaktır. Doğrudan ekstraksiyon süresinin kafein miktarına etkisi elbette çalışılan sıcaklığa, kullanılan yöntem ve çözücü tipine ve K/S oranına çok bağlıdır. Titreşim karıştırması ve mikrodalga fırında dakikalar yeterli oluyorken, mekanik karıştırmada yarım saatlik bir süre yeterli olabilmektedir. Demleme yapıldığında ise karıştırma yapılmıyorsa demleme süresi uzayabilir. Her laboratuvarda bulunabilen ve kullanımı kolay olan UV/Vis cihazı ile kafein analizi rahatlıkla yapılabilir. HPLC ya da GC gibi cihazlar ise uygun kolon seçimi ve kullanımlarında ustalık gerektirmektedir. FT IR cihazında da yapılan karşılaştırmalı çalışmalara göre doğru sonuçlar alınabilmiştir, fakat numunenin ölçülü miktarda konulabileceği yardımcı apartlar kullanılmalı ve pik okumalarında dikkatli olunmalıdır. İncelenen çalışmalarda Seylan çayının kafein miktarı %3.70-4, Türk çaylarının ise %1.6-2 olduğu görülmüştür. Türk çaylarında kafein miktarı daha düşüktür [5-8] Türkiye' de çay çok tüketilir ve ticari önemi olması gerekir fakat dış ülkelere satışımız çok az olup, üretilen çayı ülke içinde tüketmekteyiz. Dünyada çay üretiminde 5. Sırada yer alan

ülkemizin, çayın dış ülkelere de satışını yapıp, ekonomik açıdan da ülke yararına kullanabilir hale getirilmesi için kafein ve diğer bileşenlerinin miktarlarını belirleyip, tanıtımını yapması gerekmektedir. Sağlık açısından da kafeinin yüksek miktarlarda alınması zararlı olduğundan kafein analizlerinin tam ve doğru yapılması gerekmektedir. Bu sebeple bu çalışma konuya ilk başlayanlar için iyi bir rehber olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Camellia sinensis, Çay demi, Kafein, Kloroform

Kaynakça

[1] Najafi, N.M., Hamid,A.S.veAfshin,R.K.MicrochemicalJournal,75,151 -158,2003.

[2] Gürü, M ve İçen, H.BioresourceTechnology,94,17-19,2004.

[3] Sather K.VeVernig T.Concordia College Journal of Analytical Chemistry, 2,84 -91,2011.

[4] Paradkar, M MveIrudayaraj,J.FoodChemistry,78,261-266,2002.

[5] Köseoğulları B.N, (2021), "Çaydaki Kafeinin Analiz Yöntemlerinin İncelenmesi", Bitirme Çalışması, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği. Bölümü, İstanbul

[6] Cetin, M. ve Sayar, K. 2010. Çaydaki Kafeinin UV-Vis Spektrofotometresi ile Analizi, Lisans Tezi, İ.T.Ü. Kimya ve Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul

[7] Pan, X., Niu, G., & Liu, H. (2003). Microwave-assisted extraction of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 42(2), 129–133.

[8] Nyamiyen, Y., Adje, F., & Niamke, F. (2015). Effect of Solvents and Solid- Liquid Ratio on Caffeine Extraction from Côte d'Ivoire Kola Nuts. International Journal of Science and Research (IJSR), 218–221.

[9] Atomssa, T. and Gholap. A.V., (2011). Characterization of caffeine and determination of caffeine in tea leaves using uv-visible spectrometer. African Journal of Pure and Applied Chemistry, 5(1), 1-8.

ÇİLEK PROTEAZ ENZİMİNİN TERMAL PROFİLİ

E. Hande Alıcı* & Gülnur Arabacı

Biyokimya Sakarya Üniversitesi
ealici@sakarya.edu.tr

Özet

Bu çalışmada çilekten (*Fragaria ananassa*) saflaştırılan proteaz enziminin termal kararlılık düzeyi araştırılmıştır. Proteazın en iyi aktivite gösterdiği sıcaklığın tayini için 30-75 °C arasındaki sıcaklıklar denenmiş ve enzimin optimum sıcaklık değeri 40 °C olarak bulunmuştur. Bununla birlikte 60-75 °C gibi yüksek sıcaklık değerlerinde bile enzim aktivitesinin oldukça yüksek düzeylerde olduğu tespit edilmiştir.

Saf çilek proteaz enziminin termal kararlılığını belirlemek amacıyla enzim, 40 ile 70 °C arasındaki sıcaklıklarda inkübasyona bırakılmıştır. Termal kararlılık denemesi için, enzim çözeltisi 40 °C'de 3 saat inkübasyona bırakılmış ve her 60 dk'da bir belirli bir hacim enzim ayrılarak aktivite tayini yapılmıştır; 50 °C'de 2 saat inkübasyona bırakılmış ve her 30 dk'da bir aktivitesine bakılmıştır; 60 °C'de 1 saat inkübasyona bırakılmış ve 15 dk'lık periyotlarla aktivite tayini yapılmıştır; 70 °C'de ise 30 dk inkübasyona bırakılmış ve her 5 dk'da bir aktivitesi ölçülmüştür. Termal kararlılık çalışmasından elde edilen sonuçlara bakıldığında, çilek meyvesinden saflaştırılan proteaz enziminin geniş bir sıcaklık aralığında kararlılığının oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.

Problem Durumu

Endüstride verimli ve uygun maliyetli biyodönüşümler gerçekleştirmek için bazı enzim gruplarının katalitik özelliklerinden, gıda, sağlık, kozmetik, tarım, kimya, enerji gibi çok sayıda sektörde uzun süredir yararlanılmaktadır [1]. Enzimler uzun yıllardır deterjanlarda ve gıda üretiminde, özellikle peynir, ekşi maya, bira ve şarapta ve ayrıca deri ve keten üretiminde kullanılmaktadır [2,3].

Günümüzde ticari olarak kullanılan enzimlerin %75'ten fazlası hidrolaz ailesinin üyeleridir ve çok sayıda farklı doğal maddenin parçalanmasında kullanılmaktadır. Tüm ticari hidrolazlar arasında, proteazlar başlıca ve en önemli alt tiptir. Nitekim hem deterjan endüstrisinde hem de nişasta endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Proteazlar ayrıca tekstil, hayvan yemi ve süt endüstrilerinde önemli bileşenlerdir [4]. Endüstriyel düzeyde, enzimler çoğunlukla deterjan katkı maddesi olarak kullanılır. Aslında, sudaki farklı kimyasal bağ türlerini parçalamak için deterjanlara proteazlar, lipazlar, amilazlar, oksidazlar, peroksidazlar ve selülazlar eklenir. Bunun için de pek çok enzimin yüksek sıcaklıklarda (60 °C) aktivitelerini sürdürmeleri esastır [5]. Tüm bu sektörlerde biyoteknolojik uygulamalar için yüksek potansiyele sahip, gerekli çalışma koşullarında dayanıklılığı yüksek yeni enzimlerin arayışı devam etmektedir [1]. Bu çalışmada çilek proteazının termal kararlılık düzeyi araştırılmıştır.

Yöntem

Çilekten Sefaroz-4B-L-tirozin-p-amino benzoik asit afinite kromatografisi kullanılarak saflaştırılan proteaz enziminin optimum sıcaklığının belirlenmesi için enzim çözeltisi ile 0,1 M pH 6 fosfat tamponunda hazırlanmış, %0,6'lık (a/h) BSA çözeltisi karıştırılmış, ve 30–75 °C aralığındaki su banyolarında 1 saat inkübasyona bırakılıp her bir sıcaklık değeri için aktivite tayini yapılmıştır. Aktivite, Takami ve ark. tarafından tarif edilen yöntem modifiye edilerek ölçülmüştür [6]. En yüksek aktivite değeri %100 olarak kabul edilmiş, ve hesaplanan diğer aktivite değerleri en yüksek aktivite değeriyle oranlanarak % bağıl aktivite olarak hesaplanmıştır. Her sıcaklık değeri için hesaplanan % bağıl aktivite değeri o sıcaklığa karşı grafiğe geçirilerek enzimin optimum sıcaklık değeri belirlenmiştir.

Saf enzimin termal kararlılığının belirlenmesi amacıyla enzim çözeltisi 40-70 °C aralığındaki sıcaklık değerlerinde belirli bir süre inkübe edilmiş, ve ardından enzim çözeltisinin aktivitesi belirlenmiştir. İnkübe edilen enzim çözeltilerinin aktivitesi pH 6 ve 40 °C'da (standart koşul) tayin edilen aktivite değerine oranlanarak % kalan aktivite olarak hesaplanmıştır. Her bir sıcaklık değeri için hesaplanan % kalan aktivite değeri o sıcaklığa karşı grafiğe geçirilerek enzimin termal kararlılık profili belirlenmiştir. Termal kararlılık denemesi için, enzim çözeltisi 40 °C'de 3 saat, 50 °C'de 2 saat, 60 °C'de 1 saat ve 70 °C'de ise 30 dk inkübasyona bırakılmış, ve belirli periyotlarla aktivitesi ölçülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Proteaz enziminin optimum aktivite gösterdiği sıcaklığın tayini için 30-75 °C arasındaki sıcaklıklar test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre enzim test edilen tüm sıcaklıklarda aktivite göstermiş ve maksimum aktivite 40 °C'de elde edilmiştir. Dolayısıyla enzimin optimum sıcaklık değeri 40 °C olarak bulunmuştur. Bunun yanında 45-55 °C sıcaklık aralığında enzimin gösterdiği aktivite değerleri oldukça yüksek seyretmiş ve 60-75 °C gibi yüksek sıcaklık değerlerinde bile oldukça iyi aktivite ölçümleri elde edilmiştir.

Saf çilek proteaz enziminin termal kararlılığını belirlemek amacıyla enzim, 40 ile 70 °C arasındaki sıcaklıklarda araştırma yöntemi kısmında anlatıldığı şekilde inkübasyona bırakılmıştır. Enzimin 40 °C'de 1 saatlik inkübasyon sonrasında aktivitesini neredeyse tamamen koruduğu, 2 saatlik inkübasyon sonrasında aktivitesinde az miktarda azalma olduğu, 3 saatlik inkübasyon sonrasında ise aktivitesinin yarıya indiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, enzimin 50 °C'deki 30 dk'lık inkübasyon neticesinde aktivitesini neredeyse hiç kaybetmediği, ancak 120 dk sonunda %79'unu kaybettiği görülmüştür. 60 °C'de ise 15. dk'nın sonunda enzim aktivitesinin %80'lik kısmını korurken, daha uzun inkübasyon süresinde enzimin aktivitesinin yarısından fazlasını kaybettiği tespit edilmiştir. Son olarak 70 °C gibi yüksek bir sıcaklık değerinde 15. dk'nın sonuna kadar enzimin aktivitesinin %70'ini koruması, 30 dk sonunda ise halen aktivitesinin %48'ini koruması oldukça önemli bir bulgudur. Termal kararlılık çalışmasından elde edilen sonuçlara bakıldığında, çilek meyvesinden saflaştırılan proteaz enziminin geniş bir sıcaklık aralığında kararlılığının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Proteaz enzimleri, endüstriyel enzimler içerisinde en geniş pazar payına sahip olan enzim grubunu oluşturmaktadır [7]. Endüstriyel prosesler çoğunlukla yüksek sıcaklık değerlerinde yüksek kararlılık gerektirmektedir. Pek çok enzimin yüksek sıcaklık değerlerinde aktivite düzeylerinde önemli düşüşler gözlendiği

düşünüldüğünde [8] bu enzimin sergilediği dayanıklılık enzimin endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi açısından büyük bir avantajdır.

Anahtar Kelimeler: Çilek, protez, termal kararlılık

Kaynakça

[1] F. Rigoldi, S. Donini, A. Redaelli, E. Parisini, A. Gautieri, Review: Engineering of thermostable enzymes for industrial applications. *APL Bioeng* 2018, 2(1), 011501.

[2] M. Leisola, J. Jokela, O. Pastinen, O. Turunen, and H. Schoemaker, Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Physiology and maintenance. Vol. II. Industrial use of enzymes (UNESCO-EOLSS), 2017, 2.

[3] D. Prakash, N. Nawani, M. Prakash, M. Bodas, A. Mandal, M. Khetmalas, Kapadnis Actinomycetes: A Repertory of Green Catalysts with a Potential Revenue Resource. BioMed Research International, 2013, 264020.

[4]See https://www.bccresearch.com/pressroom/bio/global-Market-Industrial-Enzymes-Reach-Nearly-$7.1-Billion-2018for “BBC research” (2017).

[5] A.I. Solbak, T.H. Richardson, R.T. McCann, K.A. Kline, F. Bartnek, G. Tomlinson, X. Tan, L. Parra-Gessert, G.J. Frey, M. Podar, P. Luginbuhl, K.A. Gray, E.J. Mathur, D.E. Robertson, M.J. Burk, G.P. Hazlewood, J.M. Short, J. Kerovuo, Discovery of pectin degrading enzymes and directed evolution of a novel pectatelyase for processing cotton fabric. J Biol Chem. 2005, 280, 9431–9438.

[6] H. Takami, T. Akiba, K. Horikoshi, Production of extremely thermostable alkaline protease from Bacillus sp. no. AH-101. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1989, 30, 120-124.

[7] K.M. Sharma, R. Kumar, S. Panwar, A. Kumar, Microbial alkaline proteases: Optimization of production parameters and their properties. J. Genet. Eng. Biotechnol., 2017, 15, 115–126.

[8] Gökalp, A. 2015. Çapraz bağlı enzim agregatları formundaki proteaz enziminin taşıyıcısız immobilizasyonu. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

POTANSİYEL YARA ÖRTÜSÜ MALZEMELERİ OLARAK PROPOLİS YÜKLÜ PULLULAN FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI

Gülşah Torkay [1,*], Remzi Okan Akar [2], Bengi Özkahraman [3], Zehra Özbaş [4] & Ayça Bal Öztürk [5]

[1] Kök Hücre ve Doku Mühendisliği Istinye Üniversitesi
[2] Biyokimya Istinye Üniversitesi
[3] Polimer Malzeme Mühendisliği Hitit Üniversitesi
[4] Kimya Mühendisliği Çankırı Karatekin Üniversitesi
[5] Eczacılık Fakültesi Istinye Üniversitesi
torkaygulsahh@gmail.com

Özet

Yara örtüleri uygulandıkları bölgede yaranın doğal iyileşme sürecinin hızlandırılmasından, nemli tutulmasından, ortam kirleticileri ve mikrobiyotik ajanlardan korunmasından sorumlu olup toksik veya alerjik olmayan biyomedikal malzemelerdir. Hidrojel yara örtüleri, hücre dışı matris benzeri yapıları nedeniyle son yıllarda araştırmacıların dikkatini çekmektedir [1]. Doğal bir arı ürünü olan propolisin antioksidan, anti-inflamatuar, pro-anjiyojenik ve analjezik etkileri olduğu ve bu etkilerin yara iyileşmesi süreçlerini hızlandırdığı bilinmektedir [2]. Bu çalışmada polisakkarit yapıda bir polimer olan pullulan, farklı derecelerde metakrilik anhidrit ile metakrile edilmiş (PulMA) ve çözücü döküm tekniği ile farklı konsantrasyonlarda (%5, %10, ve %15 a/h) hidrojel temelli PulMA filmler hazırlanmıştır. PulMA filmlere mekaniksel çekme testleri uygulanmış ve sonuçlar doğrultusunda seçilen gruplara doğal propolis özütü yüklenerek propolis yüklü PulMA filmler elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal karakterizasyonu Fourier transform infrared spektrofotometre (FTIR) ile gerçekleştirilmiştir. Takiben, şişme ve degredasyon davranışları, antioksidan potansiyelleri araştırılmıştır. *In vitro* hücre kültürü çalışmalarında 3T3 fibroblast hücre hattı kullanılmıştır. 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür (MTT) testi sonuçlarına göre geliştirilen yara örtülerinin toksik olmadığı belirlenmiştir. Propolis içerikli yara örtülerinin yara iyileştirici özelliği *in vitro* çizik testi ile doğrulanmıştır. Filmlerin anjiyojenik etkileri *in ovo* koriyoallantoik membran (CAM) testi ile araştırılmıştır. Sonuç olarak, geliştirilen propolis içerikli PulMA hidrojel filmlerin yara örtüsü uygulamaları için umut verici bir malzeme olduğu görülmüştür.

Problem Durumu

Travma, enfeksiyon, yanık ve ülserasyonlar dahil olmak üzere çeşitli faktörlerin neden olabileceği cilt hasarları klinikte yaygın olarak gözlenmektedir. Yara çevresinde sabit, biyouyumlu, gaz geçişine izin veren ve korunaklı bir ortam olması, kolajen üretimini kolaylaştırmakta ve hücre çoğalmasını artırmaktadır [3]. Hidrojel yara örtüleri, uzun ömürleri, ECM benzerlikleri ve pek çok özelliği tek bir sistemde birleştirmeye izin vermeleri nedeniyle son yıllarda ilgi çekici hale gelmiştir. Özellikle

mikrobiyal enfeksiyonu önleyebilecek hidrojel sistemleri, tedavi sürecinin hızlanmasına olanak tanır [4]. Bu gibi gereksinimlerden ötürü, yara iyileştirmesini desteklemelerinin yanı sıra, antimikrobiyal ajanlar da hidrojellere dahil edilebilir. Farklı etken maddelerin kontrollü salınımı, hidrojel yara örtülerinin antioksidan, anti-inflamatuar ve yeni damar oluşumunu destekleyici özelliklerde olmasını sağlayabilir. İçeriğinde pek çok enzim, protein, organik asit, mineral, vitamin ve fenolik asitler taşıyan balın yara örtüsü filmlerindeki olumlu etkisi daha önce grubumuzca gösterilmiştir [1]. Yine bir arı ürünü olan propolisin ana bileşenleri arasında ise reçine (%50-%70), yağ ve mum (%30-%50), polen (%5-10) ve amino asitler, mineraller, şekerler, B, C ve E vitaminleri, flavonoidler, fenol ve çeşitli aromatik bileşikler bulunur [5]. Bu gibi doğal bileşenler ya da birtakım ilaç etken maddelerinin hidrojel yara örtülerine eklenmesi, yaygın bir yaklaşımdır [6].

Yöntem

Bu çalışmada çözücü dökümü tekniği kullanılarak propolis yüklü, polimerik, ışıkla çapraz bağlanan hidrojel filmler elde edilmiştir. Öncelikle farklı konsantrasyonlarda (%5, %10, ve %15 a/h) pullulan polimeri, farklı metakrilasyon derecelerinde (düşük, orta ve yüksek) metakrile edilmiştir. Ardından üretilen PulMA filmler, tekstür cihazı ile mekaniksel çekme testine tabi tutulmuş ve gerilme direnci, kopma anında uzama, elastik modül hesaplamaları yapışmıştır. Mekanik sonuçları umut vaat eden film grubuna farklı miktarlarda propolis yüklenerek çalışmalara devam edilmiştir. Üretilen propolis yüklü PulMA filmlerin kimyasal ve mekaniksel karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonel grup analizi için FTIR yöntemi kullanılmıştır. Hidrojel filmlerin antioksidan kapasitesi DPPH testi ile, sitotoksisiteleri ise ekstrakt temelli MTT canlılık testi ile belirlenmiştir. 3T3 fibroblast hücrelerinde, yara örtüsü ekstraktlarının iyileşmeye etkisi çizik testi ile araştırılmıştır. Propolis katkısının anjiyogeneze etkisi, döllenmiş tavuk yumurtalarının CAM'leri üzerinde incelenmiş ve elde edilen CAM görüntüleri yapay zekâ tabanlı görüntü analizi ile değerlendirilmiştir. Yapay zekâ analizinde; toplam damar uzunluğu, toplam damar alanı, ortalama damar kalınlığı ve damar dallanma sayısı değerlendirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çözücü döküm tekniği ile farklı konsantrasyonlarda (%5, %10, ve %15 a/h) hazırlanan pullulan hidrojel filmler; düşük, orta ve yüksek derecelerde metakrile edilmiştir. Hazırlanan PulMA filmler mekaniksel çekme testine tabi tutularak gerilme direnci, kopma anında uzama ve elastik modülleri hesaplanmıştır. En yüksek gerilme direnci, %10 (a/h) konsantrasyonda yüksek metakrilasyon derecesine sahip filmlerde görülmüştür (4.68±0.93 MPa). Kopma anında uzama yüzdesi ise, %15 (a/h) konsantrasyonda orta metakrilasyon derecesine sahip filmlerde en yüksek değerde elde edilmiştir (%1146.33±333.35). Son olarak elastik modül değeri en yüksek grup, %15 (a/h) konsantrasyonda yüksek metakrilasyon derecesine sahip filmler olmuştur (4.45±0.32 MPa). Mekaniksel çekme testi sonuçlarına göre propolis eklenecek gruplar belirlenerek çalışmalara devam edilmiştir.

Oldukça yüksek mekanik dayanıma sahip olarak üretilmiş PulMA filmlere propolis katkısı ile malzemenin biyolojik aktivitesinin (yara iyileştirme hızı, antioksidan ve pro-anjiyogenik etki) artması beklenmiştir. Propolis yüklü PulMA yara örtüleri, yara iyileşme süreçlerinde önemli rol oynayan hücre

tiplerinden biri olan fibroblastlara karşı toksik bir etki göstermemiştir. Bu durum hem MTT hücre canlılık testi ile kantitatif olarak gözlenmiş hem de hücrelerin morfolojilerinin korunduğu mikroskobik olarak izlenmiştir. Çizik testi sonuçları, propolis içeren film gruplarının yara iyileşmesini kantitatif olarak artırdığını göstermiştir. Belirli bir zamandan sonra yara iyileşme hızı, kontrol gruplarına benzer şekilde seyrederek yavaşlamaya başlamış ve bu durumun, bir başka çalışmamızda gözlemlediğimiz bal içeriğinde olduğu gibi, etken maddelerin yarı ömürlerinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmüştür [1]. DPPH radikal süpürme testi ile propolis katkısının filmlere antioksidan özellik kazandırdığı görülmüştür. Propolis yüklü PulMA filmlerin yeni damar gelişimine etkisi *in ovo* yöntemiyle birçok parametreye (toplam damar uzunluğu, toplam damar alanı, ortalama damar kalınlığı ve damar dallanma sayısı) bakılarak kantitatif olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: hidrojel yara örtüsü, pullulan, propolis, in ovo CAM testi

Kaynakça

1. Bal-Öztürk, A., Torkay, G., İdil, N., Özkahraman, B., & Özbaş, Z. (2023). Gellan gum/guar gum films incorporated with honey as potential wound dressings. *Polymer Bulletin*, 1-18.

2. da Rosa, C., Bueno, I. L., Quaresma, A. C. M., & Longato, G. B. (2022). Healing potential of propolis in skin wounds evidenced by clinical studies. *Pharmaceuticals*, *15*(9), 1143.

3. Rezvani Ghomi, E., Khalili, S., Nouri Khorasani, S., Esmaeely Neisiany, R., & Ramakrishna, S. (2019). Wound dressings: Current advances and future directions. *Journal of Applied Polymer Science*, *136*(27), 47738.

4. Kaushik, M., Niranjan, R., Thangam, R., Madhan, B., Pandiyarasan, V., Ramachandran, C., ... & Venkatasubbu, G. D. (2019). Investigations on the antimicrobial activity and wound healing potential of ZnO nanoparticles. *Applied Surface Science*, *479*, 1169-1177.

5. Ahangari, Z., Naseri, M., & Vatandoost, F. (2018). Propolis: Chemical composition and its applications in endodontics. *Iranian endodontic journal*, *13*(3), 285.

6. Özbaş, Z., Torkay, G., Bal-Öztürk, A., & Özkahraman, B. (2022). Preparation of quercetin incorporated photocrosslinkable methacrylated gelatin/methacrylated kappa-carrageenan antioxidant hydrogel wound dressings. *Chemical Papers*, 1-10.

YENİ BİR ELEKTROAKTİF POLİMERİN GLİKOZ BİYOSENSÖRÜ UYGULAMASI

Doğan Gürel & Fatma Baycan*

Kimya Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
dogangurel.17@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, Naftalen diimit köprülü ve tiyofen donör grubuna sahip elektroaktif özellikteki bir monomer (NDIT) sentezlenmiş ve daha sonra grafit kalem elektrot üzerinde döngüsel voltametri yöntemi ile elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elektroaktif polimer kaplı elektrot altın nanoparçacıklarla (AuNPs) zenginleştirilerek, akım sinyalleri güçlendirilmiş ve bir glikoz biyosensörü olarak kullanımı araştırılmıştır. Optimum koşulların belirlenmesi amacıyla optimizasyon parametreleri olarak, çalışma elektrotunun türünün belirlenmesi, tampon çözeltinin optimum pH değerinin belirlenmesi, polimerin elektrot yüzeyindeki optimum kalınlığının belirlenmesi ve elektrotun fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile optimum enzim immobilizasyon süresinin belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Optimum koşulların belirlenmesinin ardından, bu koşullara uygun olarak hazırlanan modifiye elektrodun bir glikoz biyosensörü olarak kullanımı araştırılmıştır. Hazırlanan modifiye GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx glikoz biyosensörünün optimizasyon işlemleri sonrasında ($1x10^{-10}$ M - 0,1 M) aralığındaki glikoz derişimlerinde, pH 7.0 PBS destek elektrolit çözeltisi içinde, -0,5 - +1,0V potansiyel aralığında döngüsel voltammogramları alınarak, -0.48 V potansiyele karşılık alınan pik akım değerleri grafiğe geçirilmiş ve biyosensörün doğrusal çalışma aralığı oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx biyosensörünün glikoz tayininde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

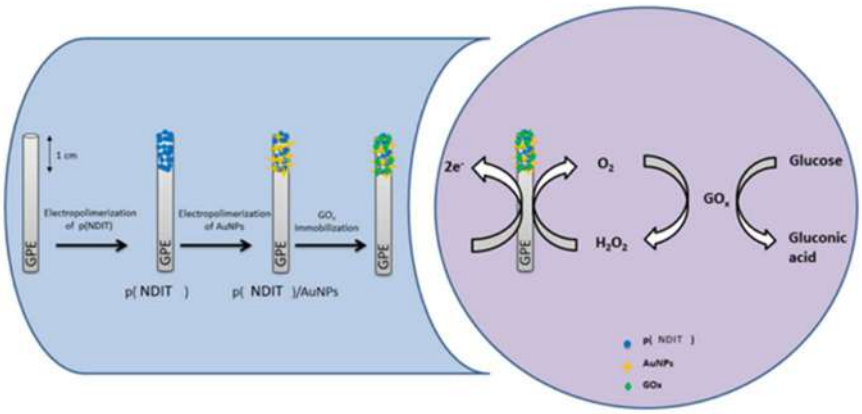
Problem Durumu

Yeni teknolojiler, kişisel tedavi yöntemleri, kök hücre uygulamaları ve hatta daha uzun ve sağlıklı bir yaşam için genetiği değiştirilmiş insanlar, küresel gündemde giderek daha fazla yer almaktadır. Bu bağlamda insanın bilinç seviyesi yükseldikçe yeni ihtiyaçlar ortaya çıkmaya başlamış, özellikle kişisel kullanım için uygun olan basit analizörler her alanda büyük ilgi görmeye başlamıştır. Kandaki, idrardaki ve hatta terdeki basit analitlerin analizi, yaşam kalitesinin iyileştirilmesi açısından önemli bir alışkanlık haline gelmiştir. Teknolojiye ivme kazandıran bir diğer faktör de gıda katkı maddelerinin içeriğidir. Toksikolojik tehditler, giderek yaygınlaşan pratik testlerle evde de belirlenebilir bir hale gelmiştir. Bu alandaki en dikkat çekici gelişme, şeker hastalarının hayatını kolaylaştıran glikoz analizörleridir. Yarım yüzyıldan fazla bir süre geçtikten sonra, glikoz analizörleri artık oldukça hassas ve doğru ölçümler yapabilirken, herkesin kolayca ulaşabileceği kadar da ucuz hale gelmiştir. Sonuç olarak, glikoz analizörleri biyosensörlerde dünya pazarının% 80'ine hakimdir [1].

Konjuge polimerlerin iletken özelliklerinin keşfedilmesinden bu yana, üstün optik ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle literatürde çok sayıda çalışmaya konu olmuştur. Konjuge polimerler akıllı camlar [2], OLED'ler [3], organik güneş pilleri [4], organik alan etkili transistörler [5] ve biyosensörler gibi birçok alanda uygulanmıştır. Konjuge polimerler, ayarlanabilir bant boşluğu değerlerine sahiptir ve modifikasyonlar, konjuge polimerin yapısı üzerinde kolaylıkla yapılabilir. Yüksek elektriksel iletkenlikleri ve yük taşıma kabiliyetleri nedeniyle biyosensörlerde gelişmiş hassasiyet gösterirler ve sinyallerin hızlı iletilmesini sağlarlar. Ayrıca sulu çözeltilerdeki biyolojik moleküller ile uyumludurlar. Bu üstün özelliklerinden dolayı, elektrokimyasal biyosensörler olarak kullanımları giderek yaygınlaşmaktadır. [6,7]

Yöntem

Öncelikle naftalen diimit köprülü ve tiyofen donör grubuna sahip elektroaktif özellikteki monomerin (NDIT) sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildikten sonra, elde edilen monomerin grafit kalem elektrot (GPE) üzerine elektropolimerizasyonu yapılmıştır. Elde edilen modifiye elektrodun pik akımını yükseltmek için Au nanoparçacıklarla zenginleştirme işlemi yapılmıştır. GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx enzimatik glikoz biyosensöründen glikoza karşı optimum yanıtı alabilmek adına, kullanılan GPE elektrotun tipi, destek elektrolit çözeltisinin pH değeri, p(NDIT)'nin elektrot üzerindeki kalınlığı, GPE/p(NDIT)/AuNPs modifiye elektrotun GOx enzimi içinde immobilizasyon süresinin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.



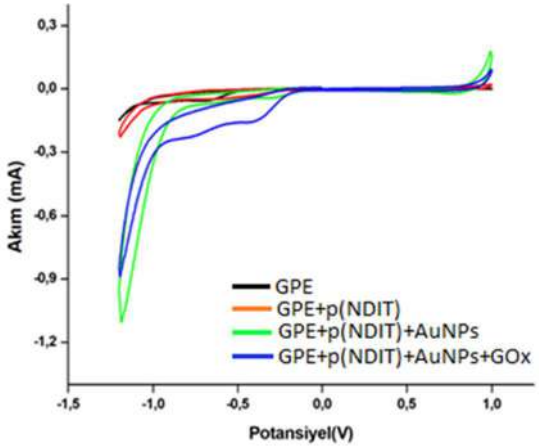
Şekil 1. GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx biyosensörünün hazırlanma prosedürü

Tarama hızına bağlı olarak alınan döngüsel voltammogramlardan yola çıkılarak akım türü belirlenmiştir. Daha sonra hazırlanan modifiye elektrot, çapraz bağlama reaktifi olarak glutaraldehit kullanılarak hazırlanan glukoz oksidaz enzimi (GOx) çözeltisi içinde bekletilip immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İmmobilizasyon işleminin ardından GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx elektrodunun glikoza karşı yanıtı belirlenmiştir. GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx biyosensörünün optimizasyon işlemleri sonrasında (1x10-10 M - 0,1 M) aralığındaki glikoz derişimlerinde, pH 7 PBS destek elektrolit çözeltisi içinde, -0,5 - +1,0V potansiyel aralığında döngüsel voltammogramları alınarak, -0.48 V potansiyele

karşılık alınan pik akım değerleri grafiğe geçirilmiş ve biyosensörün doğrusal çalışma aralığı oluşturulmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Biyosensör uygulamalarının tümü üçlü elektrot sisteminde, 0,1 M (1:1) ACN-DCM $LiClO_4$ çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak Pt tel, yardımcı elektrot olarak Ag/Ag^+ kullanılmıştır. GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx glikoz biyosensörü için optimum koşullar; 2B cinsi kalem grafit elekrot, NDIT monomerinin elektropolimerleşmesi için optimum döngü sayısı 5, optimum çalışma pH değeri 7.0 PBS tampon çözeltisi ve GOx enziminin elektroda immobilizasyon süresi de +4ºC sıcaklıkta 30 dk olarak belirlenmiştir. Hazırlanan modifiye GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx glikoz biyosensörünün glikoza karşı yanıtı oksijen miktarındaki azalmaya bağlı olarak döngüsel voltametri (CV) tekniği ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. PGE/p(NDIT)/AuNPs/GOx biyosensörünün modifiye adımlarının glikoza karşı yanıtı (pH 7,0 PBS, 100 mV/s)

Optimize edilmiş GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx biyosensörünün pH 7.0 de 0,02M PBS çözeltisi içinde tarama hızına karşılık pik akımları incelenmiştir. 50mV/s - 500mV/s arasında değişen tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar alınarak kaydedilmiştir. Bu voltamogramlara göre çizilen pik akımı - tarama hızı, pik akımı - tarama hızının karekökü ve log pik akımı - log tarama hızı grafiklerinden akım türünün difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Biyosensörün glikoz tayinini etkileyebilecek girişim yapıcı maddelerin belirlenmesi için sitrik asit, fruktoz, L-askorbik asit, sakkaroz, galaktoz, glutamik asit ve ürik asit kullanılmıştır. Hazırlanan girişimci maddelerin çözeltileri çalışma hücresine eklendikten sonra döngüsel voltammogramları kaydedilmiştir. Bunlardan sadece L-askorbik asitin glikoza girişim yaptığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, hazırlanan GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx enzimatik glikoz biyosensörünün biyoalgılama materyali olarak seçiciliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx biyosensözrünün optimizasyon ve performans etkileri

Optimizasyon Şartları	*GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx Biyosensörü*
Elektrot tipi	2B
Polimer Döngü Sayısı	3
AuNPs Döngü Sayısı	5
Tampon Çözelti ve pH Değeri	pH 7.0 PBS
Enzim İmmobilizasyon Süresi	30 dk
Akım Türü	Difüzyon kontrollü akım
Girişim yapan maddeler	L-askorbik asit

Optimize edilmiş GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx biyosensörünün glikoz tespiti için, gerçek örnek çalışmaları devam etmektedir. Destek elektrolit çözeltisi içine, GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx biyosensörünün tespit edilen çalışma aralığı içinde bulunan bir derişim değerinde gerçek örnek eklenerek döngüsel voltammogramları alınarak, onun üzerine, yine biyosensörün tespit edilen çalışma aralığı içinde bulunan farklı derişim değerlerinde glikoz çözeltisi eklenmekte ve döngüsel voltammogramları alınmaktadır. Bu şekilde gerçekleştirilen gerçek örnek çalışmaları ile örnekteki glikoz miktarı, standart katma yöntemi uygulanarak hesaplanacaktır.

Şimdiye kadar yapılan denemelerle, GPE/p(NDIT)/AuNPs/GOx biyosensörünün glikoz tayininde başarılı bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir.

Teşekkür

Bu tez çalışması, ÇOMÜ BAPSİS (FYL-2023-4376) tarafından desteklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektroaktif polimer, Tiyofen, Elektropolimerizasyon, Glikoz biyosensörü

Kaynakça

[1] Commercial Biosensors and Their Applications Clinical, Food and Beyond, 2020, Editor: Mustafa Kemal Sezgintürk.

[2] G. He, N. Yan, J. Yang, H. Wang, L. Ding, S. Yin, Y. Fang, Pyrene-Containing Conjugated Polymer-Based Fluorescent Films for Highly Sensitive and Selective Sensing of TNT in Aqueous Medium, Macromolecules 44 12 (2011) 4759–4766.

[3] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes, Chem. Mater 16 23 (2004) 4556–4573.

[4] S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, Chem. Rev. 107 (2007) 1324–1338.

[5] T. D. Anthopoulos C. Tanase S. Setayesh E. J. Meijer J. C. Hummelen P. W. M. Blom D. M. de Leeuw, Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on a Solution-Processed Methanofullerene, Adv. Mater. 16 (2004) 23–24.

[6] T. Yazıcı Tekbaşoğlu, T. Soganci, M. Ak, A. Koca, M. K. Şener, Enhancing biosensor properties of conducting polymers via copolymerization: Synthesis of EDOT-substituted bis(2-pyridylimino) isoindolato- palladium complex and electrochemical sensing of glucose by its copolymerized film, Biosensors and Bioelectronics, 87 (2017) 81–88.

[7] R. Ayranci, B. Demirbakan, B. Sen, A. Şavk, M. Ak, Use of the monodisperse Pt/Ni@rGO nanocomposite synthesized by ultrasonic hydroxide assisted reduction method in electrochemical nonenzymatic glucose detection, Materials Science & Engineering C 99 (2019) 951–956.

[8] B. Tan, F. Baycan, A new donor-acceptor conjugated polymer-gold nanoparticles biocomposite materials for enzymatic determination of glucose, Polymer, (2020), in press.

REAKTİF BOYAMALAR İÇİN FORMALDEHİTSİZ FİKSATÖR KULLANILARAK PAMUKLU KUMAŞTA HASLIKLARIN İNCELENMESİ

Ayşe Betül Akıncı*, Nalan Benli & Zeynep Nihan Kır

Ar-Ge Eksoy Kimya
betulogul89@gmail.com

Özet

Reaktif boyamalar sırasında boyarmaddenin reaktif grubu, yalnız selüloz makro moleküllerinin hidroksil grupları ile değil aynı zamanda suyun hidroksil grupları ile de tepkimeye girerek "hidrolize" olmaktadırlar. Hidrolize uğrayan boyarmadde, lifle reaksiyona girme aktivitesini kaybetmekte ve boyama verimi düşmektedir. Bazik ortamda lif ile boyarmaddenin reaksiyonu, hidrolizden daha hızlı gerçekleşse de, boyarmaddenin yaklaşık %20'si kaybolmaktadır. Hidroliz olmuş ve fikse olmamış boyarmaddeyi kumaş üzerinden uzaklaştırarak iyi haslık değerleri elde etmek için zaman, enerji ve işçilik kaybına neden olan yüksek maliyetli konvansiyonel yıkama işlemleri gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında, diğer formaldehit içerikli fiksatör ürünlerine karşılık, çevre ve insan sağlığı açısından ciddi tehlike arz eden formaldehit içermeyen ekolojik fiksatör kullanılmıştır. Polietilen poliamin bazlı fiksatörün formaldehit testi EN ISO 14184-2 standardına göre yapılmış olup <5 ppm şeklinde sonuçlar elde edilmiştir. Kullanılan ekolojik katyonik fiksatör maddesi sayesinde anyonik olan boyanın selülozik lifler üzerine fikselenmesi sağlanarak tekstil sektörüne çevreci bir bakış açısı kazandırılmıştır. Yapılan aplikasyonlarda elde edilen tüm sonuçlar incelendiğinde; fiksatör maddesi kullanımı ile yıkama ve sürtme vb. haslık özellikleri daha iyi olan tekstil ürünleri elde edilmektedir. Böylece günlük yaşamda kullanımda olan tekstil ürünlerinde, son kullanıcı açısından çok avantaj sağlayacaktır ve kullanıcı renk akıtmayan, başka kumaşlarla beraber yıkandığında renk vermeyen ve kirletmeyen bir ürün kullanmış olacaktır.

Problem Durumu

Reaktif boyama sonrasında hidroliz olan boyayı ve iyi fikse olmayan boyayı kumaş yüzeyinden uzaklaştırmak amacıyla üretilen fikse maddeleri kullanılmaya başlanmıştır. Reaktif boyamalar sırasında boyarmaddenin reaktif grubu, yalnız selüloz makro moleküllerinin hidroksil grupları ile değil aynı zamanda suyun hidroksil grupları ile de tepkimeye girerek "hidrolize" olmaktadırlar. Hidrolize uğrayan boyarmadde, lifle reaksiyona girme aktivitesini kaybetmekte ve boyama verimi düşmektedir. Bazik ortamda lif ile boyarmaddenin reaksiyonu, hidrolizden daha hızlı gerçekleşse de, boyarmaddenin yaklaşık %20'si kaybolmaktadır. Hidroliz olmuş ve fikse olmamış boyarmaddeyi kumaş üzerinden uzaklaştırarak iyi haslık değerleri elde etmek için zaman, enerji ve işçilik kaybına neden olan yüksek maliyetli konvansiyonel yıkama işlemleri gerekmektedir. Yüksek maliyetli yıkama işlemlerinin sayısını azaltmak, boyanmış kumaşlarda yıkama ve sürtme gibi yaş haslıkları arttırmak aynı zamanda atık su miktarını azaltmak amacıyla fikse maddeleri kullanılmaktadır.

Polietilen poliamin bazlı fikse maddeleri boyarmadde moleküllerinin suda çözünürlük sağlayan gruplarını bloke edebilir, boyar madde molekülleri ile bağ yapabilir, kendini life bağlayabilir ya da tüm bunlar aynı anda gerçekleşebilir.

Piyasada var olan fikse maddelerinin büyük bir bölümü formaldehit miktarı düşük reçine bazlı ürünlerden oluşmaktadır. Az miktarda da olsa formaldehit içeren fikse maddeleri ile yapılan fikse sonrası kumaştaki formaldehit miktarı, Ekotex standartlarına uygun olmadığından, formaldehitsiz katyonik poliamin bazlı fikse maddelerinin kullanımlarına geçiş başlamıştır.

Yıkama ve sürtme gibi yüksek yaş haslık özellikleri yanı sıra, renk sapması minimize edilmiş, kumaşta tuşeyi negatif yönde etkilemeyen, ışık haslık değerlerini geriletmeyen, uygun maliyetli formaldehit içermeyen fiksatör (Polietilen poliamin bazlı) maddesi kullanılmıştır. Ayrıca uygun maliyeti ve çevreci yaklaşımı ile yıkama banyo sayılarında gerçekleşecek azalma ile su, enerji, işçilik tasarrufu sağlanmıştır.

Yöntem

Çalışmada, 30/1 penye suprem %100 pamuk kırmızı ve yeşil renkli kumaş kullanılmıştır. Boyama işleminde kullanılan boyar madde ve kimyasallar; C.I Reaktif Blue 21, C.I. Reaktif Yellow 160, C.I. Reaktif Yellow 145, C.I. Reaktif Red 278, sodyum sülfat, rafine tuz, asetik asit. Yıkama işleminde Ece fosfatlı deterjan ve sodyum perborat kullanılmıştır.

Formaldehitli ve formaldehitsiz olmak üzere iki farklı fiksatör kullanılmıştır. Kullanılan fiksatörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1. de verilmiştir.

Tablo 1. Fiksatörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

FİZİKSEL VE KİMYASAL ANALİZ	FORMALDEHİTLİ FİKSATÖR	FORMALDİHİTSİZ FİKSATÖR
GÖRÜNTÜ	Sarı renkli, sıvı	Renksiz, sıvı
YAPISI	Poliamin	Formaldehit içerikli
İYONİK YAPISI	Zayıf katyonik	Zayıf katyonik
pH	7-8	3-5

Fikse prosesi: Reaktif boyama prosesi tamamlandıktan uygulanan fikse prosesine geçilir. Fikse işlemi adımları sırası ile fikselenecek boyalı kumaş tartımı, g/L fiksatör numunesi, pH 5-5,5 olarak ayarlanır, flotte oranı 1:10 olarak hazırlanır, 50ºC'de 20 dakika ısıl işlem ve soğuk durulamadır.

Haslık Test Standartları

Yıkama haslığı ISO 105 CO6 standardına, Su haslığı Marks & Spencer C6 standart test metoduna, sürtme haslığı Marks & Spencer C8 standart testine, Işık haslığı ISO 105 B02 test standardına ve yapay hava şartlarına karşı renk haslığı ISO 105 B04 test standardına göre yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında, diğer formaldehit içerikli fiksatör ürünlerine karşılık, çevre ve insan sağlığı açısından ciddi tehlike arz eden formaldehit içermeyen ekolojik fiksatör kullanılmıştır.

Polietilen poliamin bazlı fiksatörün formaldehit testi EN ISO 14184-2 standardına göre yapılmış olup <5 ppm şeklinde sonuçlar elde edilmiştir. Reaktif boyama sonrası hidroliz olan boyayı ve fikse olmamış boyayı kumaş yüzeyinden uzaklaştırmak tekstil sektörü için önemli bir problem teşkil etmektedir. Bu sebeple yapılan yıkamalar ise en fazla su ihtiyacının olduğu işlem basamaklarından biridir. Çalışma kapsamında kullanılan ekolojik katyonik fiksatör maddesi sayesinde anyonik olan boyanın selülozik lifler üzerine fikselenmesi sağlanarak tekstil sektörüne çevreci bir bakış açısı kazandırılmıştır. Yapılan aplikasyonlarda elde edilen tüm sonuçlar incelendiğinde; fiksatör maddesi kullanımı ile yıkama ve sürtme vb. haslık özellikleri daha iyi olan tekstil ürünleri elde edilmektedir. Böylece günlük yaşamda kullanımda olan tekstil ürünlerinde, son kullanıcı açısından çok avantaj sağlayacaktır ve kullanıcı renk akıtmayan, başka kumaşlarla beraber yıkandığında renk vermeyen ve kirletmeyen bir ürün kullanmış olacaktır. Bu açıdan kumaş ya da ürünlerle ilgili gelebilecek müşteri şikayetleri azaltılarak sorunsuz üretimler elde edilmiş olacaktır. Ayrıca kullanılan ürünün ekolojik olması ve insan sağlığına olumsuz etkisi olmaması sebebi ile üreticiye ekstra korunma maliyetleri getirmeyecektir. Son tüketici kullanmış olacağı üründe kanserojen, toksik vb. bir madde kullanılmadığından sağlıklı bir ürün kullanacak ve bu da toplum sağlığını tehdit etmeyecektir. Daha az tehlikeli olduğundan kullanımı sırasında korunma tedbirleri ve depolama şartları daha güvenli bir şekilde belirlenebilecektir. Formaldehitsiz fiksatör kullanımı sağlanacak tüm avantajların yanı sıra çevre kirliliğini azaltmaya yardımcı olacak ve formaldehitli fikse maddeleri yerine, daha sağlıklı, çevreci kimyasal kullanımının dünya genelinde yaygınlaştırılması hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fiksatör, Formaldehit, Reaktif boya, Hidroliz boya

Kaynakça

1. Tutak M., Özdemir, A. O., (2011), Reactive Dyeing of Cationized Cotton: Effects on the Dyeing Yield and the Fastness Properties, Journal of Applied Polymer Science, 119: 500 – 504.

2. Yurdakul, A., Atav, R., (2016), Boya-Baskı Esasları, Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, Ege Üniversitesi, s.149, İzmir.

3. Eren, H.A., Kurcan P., Aniş, P., (2007), Investigation Of The Effects Of Dye Hydrolysis On Decolorisation Of Reactive Dyeing Effluents By Ozonation, Tekstil ve Konfeksiyon, 17 (119-125).

4. Akçakoca, E.P., Özgüney, A.T., Atav, R., (2007), The efficiency of washing agents in the post-dyeing removal of hydrolized reactive dye, Dyes and Pigments, 72,(1), 23-27.

5. Tezcanlı, G., Güyer, Kashif, N., ve Ark., (2016), Recycling Of Pad[1]Batch Washing Textile Wastewater Through Advanced Oxidation Processes And İts Reusability Assessment For Turkish Textile İndustry, Journal of Cleaner Productin, 139 (488-494).

6. Özcan, Y., (1978), Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

7. Shamey, R., Hussein, T., (2005), Critical solutions in the dyeing of cotton textile materials, Textile Progress, 37 (1-2).

8. Hendricks, U., (1989), EP0431423A2, Basische Polykondensationsprodukte sowie deren Verwendung als Färbereihilfsmittel.

ARAÇLARIN SOĞUTMA AMAÇLI HARCADIĞI YAKIT SARFİYATINI DÜŞÜREN IR YANSITICI OTOMOTİV SONKATLAR

Cihan Tekin [1,*] & Merve Samiye Kirazlı [2]

[1] Kimya İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
[2] Ar-Ge Departmanı Kansai Altan Boya Sanayi A.Ş.
cihan.tekin@kansaialtan.com.tr

Özet

Güneş insanlar için güçlü bir ışık kaynağıdır ve yaşamın devamlılığını sağlar. Güneş ışınları belirli dalga boylarında elektromanyetik radyasyon halinde yayılırlar. Işığın dalga boyu azaldıkça enerjisi artar ve ulaştığı yüzeyde soğrularak sıcaklığı yükseltir. Artan nüfusun beraberinde, sayıları her geçen gün büyüyen ulaşım araçlarının iç sıcaklıkları güneşin bu etkisi ile kolayca yükselmektedir. Gelişen otomobil sektörü ise soğutmaya harcadığı yüksek yakıt sarfiyatını azaltmak için IR yansıtıcılı otomotiv boyası kullanımına baş vurmaktadır.IR özellikli boyalar, kızılötesi radyasyonu yansıtan özel pigmentlerle formüle edilir.

IR pigmentler geleneksel pigmentlerin aksine, kızılötesi bölgesinde yüksek yansıtma özellikleri sayesinde binalarda, araçlarda ve diğer yapısal uygulamalarda ısı birikimini engelleyerek enerji tasarrufu sağlayabilirler. Çevre dostudur ve zararlı kimyasallar içermezler. Güneş ışınlarının neden olduğu zararlı UV ışınlarını da yansıtır.

Bu projenin temel amacı, IR-yansıtıcı pigmentlerin dahil edilmesiyle otomotiv dış yüzeylerinde ısı oluşumunu azaltmak, dolayısıyla yakıt tasarrufu sağlamak ve emisyonları azaltmaktır. Kızılötesi yansıtıcı inorganik pigmentlerin akrilik ortamda dispersiyonları oluşturulmuştur. Dispersiyon stabilitesi her bir pigment için incelenmiş ve ayrıntılı olarak açıklanmıştır. RAL 9011, RAL 5017 ve RAL 5015 renkleri için renk eşleme çalışması yapılmış, yenilikçi ve geleneksel formüllerle kaplanmış renkli panellerin elektromanyetik spektrumdaki yansıma eğrileri gösterilmiştir. Yenilikçi kaplamaların daha düşük ısı oluşumunu ortaya çıkarmak için bir sıcaklık test cihazı kurulmuş ve termal görüntüler de sergilenmiştir.

Problem Durumu

Toplam güneş yansıması (TSR), bir yüzeyden yansıyan gelen güneş enerjisi miktarının bir ölçüsüdür. 280 ila 2500 nm aralığında entegre edildiğinde, yansıma yüzdesinin integrali çarpı güneş ışınımının güneş ışınımının integraline bölümü olarak matematiksel olarak ifade edilir. Tipik beyaz kaplamalar genellikle %75 veya daha yüksek bir TSR'ye sahiptir. Bu, beyaz bir kaplamanın gelen radyasyonun %25'ini veya daha azını absorbe edeceği anlamına gelir. Öte yandan, karbon siyahı pigmentleri içeren siyah kaplamalar, %3,5 kadar düşük bir TSR gösterecek ve dolayısıyla gelen güneş enerjisinin %96,5'ini absorbe edecektir.

Geleneksel pigmentler kullanılarak formüle edilmiş sonkat kaplamalar yüksek TSR değerine sahiptir. Bu da beraberinde çeşitli dezavantajlara yol açmaktadır; IR ışınlarının yoğun bir şekilde geldiği otomobil yüzeyleri, güneşin etkisiyle yüksek sıcaklıklara maruz kalır. Bu durum, otomobilin iç sıcaklığını arttırır ve iklimlendirme sistemlerinin daha fazla enerji harcamasına neden olur. Beraberinde maliyet artışı, çevre kirliliği ve yüzeylerin çabuk deforme olması gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle özellikle otomotiv alanında IR yansıtıcı özelliğe sahip sonkat kaplamaların gün geçtikçe önemi ve popülerliği artmaktadır.

Yöntem

IR-yansıtıcılığına sahip iri taneli bir TiO_2 pigment kullanıldı. Mavi renk kazandırmak için $CoAl_2O_4$ kimyasındaki pigmentler kullanıldı. $(Cr, Fe)_2O_3$ Monolit yeşili, boya formüllerine yeşil ton vermek için tedarik edilen bakır ftalosiyanin kimyasındaki tek organik pigmentti.

Akrilik pigment dispersiyonları, 1.4 - 1.6 mm zirkonya öğütme boncuklarının mevcudiyeti ile bir karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Belirlenmiş dispersiyonlar ile istenilen renk uyumu hedeflenerek formüle edilmiştir. Daha sonra 1.1'lik bir NCO/OH molar oranı verecek şekilde alifatik poliizosiyanatla karıştırıldı ve sisteme tanımlanmış robot programı aracılığıyla bir epoksi astar ile önceden kaplanmış çelik plakalara uygulandı. Kaplanmış renkli paneller, 15 dakikalık flash-off süresinden sonra nihayet 80°C'de yarım saat kürlendi.

Kürlenen paneller, IR yansıtma, TSR, renk, parlaklık, pus ve görüntünün belirginliği (DoI) açısından değerlendirildi. Son katların UV-Vis-NIR spektrumundaki yansıma yüzdesini ve TSR değerlerini ortaya çıkarmak için UV-Vis-NIR spektroskopisi (Shimadzu UV-3600i Plus, Kyoto, Japonya) ölçümleri alındı. Color iQC yazılımı ile birlikte görünür spektroskopi (X-Rite Color i5, Regensdorf, İsviçre) kullanılarak renk ölçümleri yapıldı. Speküler parlaklık, glossmetre ile ölçülürken, pusluluk ve imaj netliği, bir goniofotometre (Rhopoint IQ, Doğu Sussex, İngiltere) ile kaydedildi. IR lamba testiyle her bir renk çiftinin (geleneksel ve yenilikçi son katlarla kaplanmış renkli paneller) arka yüzeylerinin sıcaklığı ölçülerek sıcaklık farkları hesaplandı.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Her dispersiyondan bir numune 4°C, 25°C ve 50°C'de 10 gün dış ortama bırakıldı ve ayrıca 25°C'de 6 ay stabilite testi yapıldı. Daha sonra parçacık boyutu dağılımları analiz edildi. Tanecik boyutu dağılımlarında görece ciddi bir fark görülmedi. Dolayısıyla dramatik bir flokülasyondan bahsetmek uygun değildir. Rub-out çalışmasında, fırın sıcaklığında kürlendirilmeden önce dokunma kuruluğuna ulaşmış panellerde ovalanan alan ile ovalanmamış alan arasında yapılan renk ölçümleri $dE<0,8$ dolaylarında ve kabul edilebilir düzeydedir.

RAL 9011, RAL 5017 ve RAL 5015 renkleri, tasarlanan akrilik pigment dispersiyonları ve Kansai Altan'ın mevcut Cu-ftalosiyanin dispersiyonu kullanılarak aynı kuru film kalınlığında (35µm) renkler eşlendi. Görünür spektroskopi kullanılarak ölçülen, eşleşen formülasyonların RAL renkleri ile arasındaki renk farkı, dE:0,52'den düşüktür.

Geleneksel pigmentlerle formüle edilmiş paneller ile IR yansıtıcı pigmentlerle formüle edilmiş panellerin UV- Vis NIR bölgelerinde yüzdelik olarak ışığı yansıtma değerleri ölçülmüştür. Güneşten gelen ışınların sıcaklık artışından sorumlu olan 700-1100 nm arasındaki bölgede IR pigmentler ile formüle edilmiş panellerin yansıtıcılık değerleri geleneksel pigmentlerle formüle edilmiş panellerden görece yüksek bulunmuştur. %TSR değerleri de ölçülmüştür.

PHILIPS 250W E27 230-250V Infrared Heating Lamp' ürünü ile sıcaklık testleri yapılmıştır. Başlangıç sıcaklıkları aynı olan geleneksel paneller ile IR yansıtıcı paneller IR ışınlarına belirli bir süre maruz bırakılmıştır. Ortam sıcaklığı, panellerinin iç ve dış yüzeylerinin sıcaklığı ölçülmüştür. IR yansıtıcı pigmentlerle formüle edilmiş panellerin sıcaklık değişimi geleneksel pigmentlerle formüle edilmiş panellerden daha az olduğu gözlemlenmiştir.

Her renk için 1500 saatlik UV-A ve UV-B döngüsü ve 3 ay doğal yaşlandırma sonrası başlangıç yüzey özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde yenilikçi formülle kaplanan test panellerinin UV-A, UV-B ve doğal yaşlandırma koşullarına daha az dayanıklı olduğu görülmüştür. Bu konuda yenilikçi formülasyondaki akrilik dönüştürücü içerisinde yer alan UV-absorber ve bloke amin ışık stabilizatörü (hindered amine light stabilizer, HALS) içeriği kademeli olarak artırılabilir ve tekrar yapılacak testler ile iyileşme etkisi gözlemlenebilir.

Anahtar Kelimeler: IR yansıtıcılık, otomotiv sonkatlar, yüksek performanslı pigmentler

Kaynakça

Bendiganavale, A.K. and Malshe, V.C., 2008, Infrared reflective inorganic pigments, Recent Pat. Eng., 1(1):67−69pp.

Sowade, T., 2011, IR-reflective pigments, Heubach Technical Paper, 4p.

Synnefa, A., Santamouris, M. and Apostolakis, K., 2007, On the development, optical properties and thermal performance of cool colored coatings for the urban environment, Sol. Energy, 81:288−497pp.

Libbra, A., Tarozzi, L., Muscio, A. and Corticelli, M.A., 2011, Spectral response data for development of cool coloured tile coverings, Opt. Laser Technol., 43:394–400pp.

Levinson, R., Akbari H., Berdahl, P., Wood, K., Skilton, W. and Petersheim, J., 2010, A novel technique for the production of cool colored concrete tile and asphalt shingle roofing products, Solar Energy Materials & Solar Cells, 94:946–954pp.

Paint & Coatings Industry, "Introduction to IR-reflective pigments", https://www.pcimag.com/articles/83468-introduction-to-ir-reflective-pigments (date accessed: April 7, 2021)

Sliwinski, T.R., Pipoly, R.A. and Blonsky, R.P., 2002, Infrared Reflective Color Pigment (US 6,454,848 B2), United States Patent, Ohio, 14p.

Rugh, J.P., Chaney, L. and Lustbader, J., 2007, Reduction in vehicle temperatures and fuel use from cabin ventilation, solar-reflective paint, and a new solar-reflective glazing, SAE International, 8p.

YENİ BİR GRAFEN OKSİT NANOKOMPOZİTİ ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Yaşar Karadal* & Arzu Yakar

Kimya Mühendisliği Pamukkale Üniversitesi
karadal.yasar@hotmail.com

Özet

Dünya nüfusundaki hızlı artış, teknolojik gelişmeler ve ihtiyaçlara göre çeşitlenen üretimdeki değişiklikler son yıllarda çevrenin daha çok etkilenmesine neden olmuştur. Özellikle hava, su ve toprak kirliliğinin artmasıyla meydana gelen iklim değişikliği, karalardaki ve denizlerdeki toplu canlı ölümleri, kurak bölgelerin görülmesindeki artış gibi çevre sorunları insanoğlunun var olan kaynakları korumak için acil önlemler almasına ve kirliliği gidermek amacıyla yeni yöntemler geliştirmesine neden olmuştur. Endüstriyel atıksular, boyalar, ağır metaller, organik kirleticiler gibi farklı toksik maddeler içerdiğinden arıtılmadan su kaynaklarına deşarj edilmesi ekosistemde sakıncalı sonuçlar oluşturacaktır. Atıksuların arıtımında kullanılan geleneksel arıtma teknolojileri, günümüzde kirlilik unsurlarının çeşitlemesi nedeniyle yetersiz kalabilmektedirler. Bu nedenle, örneğin adsorpsiyon prosesinde, atıksu arıtımında kullanılmak üzere geliştirilen kompozit yapılı malzemeler, yüzey alanları ve işlevsellikleri nedeniyle atıksu arıtımında son yıllarda tercih edilen yeni adsorban malzemeler olmuşlardır. Grafen oksit(GO) ve kompozitleri, yüksek spesifik yüzey alanı özelliğinden dolayı atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada GO/Demir(III)Oksit/İTSM kompoziti üretilmiştir. GO modifiye Hummers yöntemiyle, demir(III)oksit birlikte çöktürme yöntemiyle üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Demir(III)oksit, GO ve İTSM, çöktürme/sonikasyon/jel yöntemleriyle bir araya getirilerek kompozit hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Çalışmada, adsorpsiyon deneylerinde katyonik boyar madde Maxilon Blue GRL (%300)'ün sulu ortamdan uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemine adsorban miktarının, boyar madde derişiminin, zamanın, sıcaklığın, ortam pH'ının etkisi incelenmiştir.

Problem Durumu

Su kirliliği dünya çapında önemli çevresel sorunlardan biri olarak bilinmektedir. Dünya nüfusunun önemli bir kısmı (yaklaşık üçte biri) güvenli içme suyu eksikliğinden etkilendiği tahmin edilmektedir [1]. Su kaynakları, akiferlerin jeolojik bileşimi de dahil olmak üzere çeşitli antropojenik ve doğal kaynaklardan salınan sentetik (çoğunlukla endüstriyel üretim sonucu oluşan sulardaki kirlilikler) ve sentetik olmayan kimyasallar yoluyla kirlenmektedir. Su arıtımı ve arıtım için kullanılan yöntemlerin tasarımı ve işletilmesinde hala zorluklar yaşanmaktadır. Burada, tüm artım yöntemlerinin gerçek hayattaki uygulamalar için teknik ve ekonomik zorluklarının olduğu söylenebilir.

Pigmentler ve boyalar gıda, kauçuk, kağıt, kozmetik, ilaç, otomotiv ve tekstil endüstrilerinde kullanılan su kirleticileridir. Verimsiz boyama teknikleri nedeniyle dünya çapında yılda ~7x105 ton boya üretildiği

tahmin edilmektedir [2]. Bu nedenle, endüstriyel atık sular genellikle çeşitli boyalar içerir. Bu bileşikler asit, baz, dispers, reaktif ve direkt boyalar olarak sınıflandırılabilir. Boyalar, yüksek moleküler ağırlıklara, karmaşık yapılara, kalıcılığa ve kimyasal olarak kararlı bir doğaya sahiptirler [3]. Boyalar ve metabolitleri, çok çeşitli canlı organizmalar için toksik, mutajenik ve kanserojen olabilmektedir. Bunun sonucunda boyar madde kullanımı sonrasında oluşan renkli atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarjı ekosistem için büyük tehlike oluşturmaktadır.

Yöntem

Geleneksel arıtım teknolojilerinin eksik kalmasının yanında adsorpsiyon prosesleri, su arıtımı için uygun bir teknolojidir. Adsorpsiyon prosesleri, içme suyu üretimi de dahil olmak üzere atık suların, yeraltı sularının ve endüstriyel atık suların arıtılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu arıtma yöntemi, kolay kullanımı, esnekliği, çok yönlü tasarımı, düşük enerji gereksinimleri ve uygun maliyetinin yanı sıra farklı senaryolarda çalıştırılabilmesi nedeniyle su arıtımı için çeşitli avantajlar sunmaktadır. Genel olarak, adsorpsiyon proseslerinin verimliliği, adsorban türü, sıvı özellikleri, kirletici türü, çalışma koşulları, proses çeşidi, rejenerasyon ve atık yönetimi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [4].

Bilim insanları, adsorpsiyon verimliliğini artırmak amacıyla su kirleticilerinin adsorpsiyonu için adsorban malzemeler geliştirmeye yönelmektedir. Son yıllarda adsorpsiyon yöntemiyle atıksu arıtımı çalışmalarında grafen bazlı (grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) [5]) nanomalzemelerin adsorban olarak kullanımına yönelik çalışmaların sayısı artmaktadır.

Atık su arıtımıyla ilgilenilen bir diğer adsorban malzeme ise ileri teknoloji seramik malzemeleridir [6]. Bu adsorbanlarla yapılan çalışmalarda adsorpsiyon kapasitelerinin yüksekliği dikkat çekmektedir.

Son zamanlarda GO ve ileri teknoloji seramikleri ile üretilen kompozit malzemelere manyetik özellik kazandırma çalışmaları öne çıkmaktadır. Bunun nedeni dışarıdan uygulanan bir manyetik alan yardımıyla adsorban malzemenin bir araya gelmesiyle ayırma işleminin sağlanmasıdır. Böylece adsorban malzeme ve kirleticisinden arındırılmış su kolaylıkla birbirinden ayrılabilmektedir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sudaki kirleticilerin adsorpsiyonu üzerine gerçekleştirilen çoğu çalışma, esas olarak tek bileşen adsorbanın kullanımına odaklanılmıştır. Ancak son yıllardaki yapılan araştırmalarda araştırmacılar adsorpsiyon verimliliğini artırmak için GO'nun manyetik özellik kazandırılmış halini [7] ve GO ile ileri teknoloji seramiklerini [8] bir araya getirerek adsorban malzeme geliştirmişlerdir. Buna karşın literatür incelendiğinde, ileri teknoloji seramik malzemeleri ile manyetik özellikli grafen oksit kullanılarak adsorban malzemelerinin hazırlandığı ancak bu malzemelerin adsorpsiyon davranışlarını incelemeye yönelik çalışmaların az olduğu görülmüştür [9]. Araştırmacılar bu üçlü yapıda elde edilen adsorban malzemelerde tekli sistemlere göre malzemenin özelliklerinin geliştirildiği ve daha iyi adsorban özellikleri gösterdiği sonucuna varmıştır. Bu amaçla bu çalışmada daha önce üretimi yapılmamış manyetik özellikli grafen oksit–ileri teknoloji seramik adsorbanının üretilmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda, ileri teknoloji seramik malzeme-manyetit-grafen oksit

üçlüsü kullanılarak yeni bir adsorban malzemenin daha önce üretilmediği görülmüştür. Bu amaçla çalışmada bahsi geçen yeni adsorban malzemenin üretimi yapılmıştır. Çalışmanın bir diğer amacı ise üretilen, karakterizasyonu yapılan malzemenin sulu ortamdan tekstil boyar maddesini uzaklaştırma davranışı değişik ortam koşullarında (adsorban miktarı, boyar madde derişimi, sıcaklık, ortam pH'ı, zaman gibi) incelenmesi olmuştur. Üretilen malzeme yapısı gereği, sulu ortamda bulunan organik maddeleri adsorplama yeteneğine sahiptir. Elde edilen malzemenin dışardan uygulanan manyetik alanla bulunduğu sulu ortamdan kolayca ayrılabiliyor olması, onun atıksu arıtma ünitelerinde ayrı bir alana (kolon, havuz gibi) ihtiyaç duyulmadan var olan havuzlarda kolayca kullanılabilirliğini sağlayacağından, bu durum çalışmaya ayrı bir değer katmaktadır. Bahsi geçen üretilen malzeme yeni ve yapılan çalışma daha önce yapılmadığı için kendi başına yenilikçi bir çalışmadır. Bunun yanında literatüre uygulama alanıyla birlikte yeni bir malzeme kazandırılmış olunacaktır.

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit, Nanokompozitler, Boya uzaklaştırma, Adsorpsiyon işlemi

Kaynakça

[1] Schwarzenbach ve diğ. 2010. "Global water pollution and human health. Annual Review of Environment and Resources", 35, 109-136.

[2] Chequer ve diğ. 2013. "Textile dyes: dyeing process and environmental impact", Eco-friendly Textile Dyeing and Finishing, 6(6), 151-176.

[3] Hernández-Montoya ve diğ. 2013. "Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures", Journal of Environmental Management, 116, 213-221.

[4] Rashed, 2013. "Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater", Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment, 7, 167-194.

[5] Oprea ve Voicu 2020. "Cellulose composites with graphene for tissue engineering applications", Materials, 13(23), 5347

[6] Zhao ve diğ. 2021. "Biocompatible porous boron nitride nano/microrods with ultrafast selective adsorption for dyes", Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(1), 104797.

[7] Jiang ve diğ. 2021. "A novel Fe3O4/graphene oxide composite prepared by click chemistry for high-efficiency removal of congo red from water", Journal of Nanomaterials, 2021.

[8] Luo ve diğ. 2013. "Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As (III) and As (V) from water", Chemical Engineering Journal, 220, 98-106.

[9] Qiao ve diğ. 2020. "Adsorption and photocatalytic degradation mechanism of magnetic graphene oxide/ZnO nanocomposites for tetracycline contaminants", Chemical Engineering Journal, 400, 125952.

SULU ÇÖZELTİLERDEN DİKLOFENAK'IN YENİ NESİL DEMİR İÇERİKLİ AKTİF KARBON İLE GİDERİLMESİ

Fatma Tomul [1] & Filiz Aktı [2,*]

[1] Kimya Bölümü Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Hitit Üniversitesi
filizakti@hitit.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, $FeCl_3$ kullanılarak kimyasal aktivasyon yoluyla portakal kabuklarından (PK) yeni nesil bir aktif karbon (Y-AK) geliştirilmiştir. K_2CO_3 aktivasyonu yoluyla hazırlanan geleneksel aktif karbon (G-AK) karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Adsorbentler, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi, TGA, XRD, SEM/EDS ve FTIR analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. En yüksek yüzey alan değerini (457 m^2/g) G-AK adsorbenti göstermiştir. TGA analizleri adsorbentlerin 600 ^oC ye kadar termal kararlılığını koruduğunu göstermiştir. PK'dan kaynaklı kristalin selüloz varlığı XRD ve FTIR analizleri ile tespit edilmiştir. Yapıda oluşan FeOOH, FeOCl ve γ-Fe_2O_3 fazlarının varlığı XRD kırınım desenlerinden açıkça görülmüştür. SEM analizleri adsorbentlerin farklı morfolojilere sahip olduğunu göstermiştir. Sentezlenen adsorbentler sulu çözeltiden diklofenak'ın uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Y-AK'nın G-AK'a göre daha düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen diklofenak için mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesi (Qomax=144 mg/g) sergilemiştir. $FeCl_3$'ün sulu ortamlardan diklofenak'ın adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında aktif karbon hazırlamada kesinlikle umut verici bir aktive edici ajan olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, adsorpsiyon, diklofenak, demir (III) klorür, portakal kabuğu.

Problem Durumu

Son birkaç yılda pestisit, ilaç, endokrin bozucu ve hormon gibi birçok mikro kirletici suya karışarak insanların endokrin sistemini bozmakta ve birçok canlı türünün ekosistemini tehdit etmektedir. Aspirin, naproksen, asetaminofen ve ibuprofen gibi mevcut nonsteroid anti-inflamatuar ilaçlar arasında romatoid artrit gibi insan hastalıklarının tedavisinde yaygın olarak kullanılan akut toksisitesi yüksek olan diklofenak (DCF) sıklıkla su ortamlarında tespit edilmektedir ve küresel anlamda da tüketiminin giderek artacağı tahmin edilmektedir. Adsorpsiyon, su ve atık sulardan mikro kirleticileri giderebilen basit, etkili ve düşük maliyetli bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon yöntemi ile istenmeyen ara ürünler oluşturmadan giderim sağlanmaktadır. Mikro kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak yüksek spesifik yüzey alanı ve toplam gözenek hacmine ve daha fazla yüzey fonksiyonel grubuna sahip olan aktif karbon çoğunlukla tercih edilse de çok pahalı olması nedeniyle endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanımını sınırlamaktadır [1-5]. Bu nedenle son yıllarda aktif karbonun ucuz tarımsal yan ürünler ve atık malzemeler kullanılarak ekonomik olarak hazırlanması katı atıklardan kaynaklanan çevre problemlerinin giderilmesi açısından da oldukça önemlidir.

Yöntem

Portakal kabukları (PK) öncelikle saf su ile yıkanmış, bir kıyıcı kullanılarak parçalanmış, 70°C'de 48 saat kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş PK tozları öğütülmüştür. PK bazlı aktif karbon numuneleri, kimyasal aktive edici maddeler olarak K_2CO_3 veya $FeCl_3$ kullanılarak tek aşamalı bir kimyasal aktivasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Yaklaşık 50 g PK, 24 saat boyunca K_2CO_3 veya $FeCl_3.6H_2O$ içeren 300 mL'lik bir çözelti ile karıştırılmış, karışım daha sonra süzülerek, 105°C'de 48 saat süreyle kurutulmuştur. Piroliz işlemi, K_2CO_3 aktivasyonu için 450°C, 1,5 saat ve 5°C/dk ve $FeCl_3$ aktivasyonu için 300°C, 1,5 saat ve 5°C/dk azot gazı altında gerçekleştirilmiştir. K_2CO_3 ve $FeCl_3$ aktivasyonlarından elde edilen Y-AK ve G-AK, filtrat sabit bir pH değerine ulaşana kadar deiyonize su ile tekrar tekrar yıkanmıştır. Y-AK ve G-AK sırasıyla 300°C ve 450°C olan nispeten düşük piroliz sıcaklıklarında hazırlanmıştır. Adsorbentlerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde çoklu karakterizasyon tekniklerinden yararlanılmıştır. Adsorbentler, BET yüzey alanı analizi, TGA, XRD, SEM/EDS ve FTIR analiz tekniklerinden kullanılarak karakterize edilmiştir. Diklofenakın adsorpsiyon deneyleri 100 mL'lik bir Erlenmeyer şişesi ile kesikli bir sistemde yürütülmüştür. 50 mL hacminde, farklı derişimlerdeki DCF çözeltisine her adsorbandan yaklaşık 0,1 g ilave edilmiş ve şişeler çalkalamalı su banyosuna yerleştirilerek belli bir süre çalkalanmıştır. Diklofenak derişimi, yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile belirlenmiş ve adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri, adsorbentlerin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I izoterm davranışı ve H4 tipi histerezis döngüsü sergilediğini bu da mezogözenekli bir yapının varlığını göstermektedir. Adsorbentlerin yüzey alan değerleri şu sırada elde edilmiştir: 457 m^2/g (G-AK) > 184 m^2/g (Y-AK) > 3,56 m^2/g (PK). Y-AK ve G-AK'nın gözenek boyutu sırasıyla 3.81 ve 4.01 nm olarak belirlenmiştir. SEM analizleri PK'nın pürüzlü ve heterojen, G-AK'nin ise süngerimsi, düzensiz ve heterojen bir morfolojiye sahip olduğunu gösterirken, Y-AK'nin gözenekli bir yapısal morfolojiye sahip olmadığını göstermiştir. XRD kırınım desenlerinden, PK'nın kristalin selülozik bileşenine ait pikler 2θ: 15°, 22° ve 35° değerlerinde elde edilmiştir. Y-AK numunesi tamamen kristalleşmiş bir yapı sergilerken, FeOCl, γ-Fe_2O_3 ve FeOOH'a ait pikler gözlenmiştir. TGA analizleri adsorbentlerin 600 ^oC ye kadar termal kararlılığını koruduğunu göstermiştir ve 300-450 °C'lik düşük sıcaklıktaki piroliz işlemi sırasında FeCl3'ün, FeOCl ve γ-Fe_2O_3 formuna dönüştürülebildiğini ortaya koymuştur. FTIR spektrumlarından PK'nın lignoselülozik yapısını gösteren fonksiyonel gruplara ait pikler açık bir şekilde görülmüştür. Başarılı bir şekilde sentezlenen adsorbentler diklofenak'ın sulu çözeltilerden giderimde kullanılmıştır. PK numunesi çözeltideki toplam diklofenak'ın yaklaşık % 60-70'ini, G-AK yaklaşık % 50-70'ini ve Y-AK ise yaklaşık % 31-45'ini 5 dakikalık ilk temas anında çok hızlı bir şekilde adsorplamıştır. Bu sonuçlar üç adsorbanın sulu çözeltilerde diklofenak için yüksek bir afiniteye sahip olduğunu göstermiştir. Adsrobentlerin DCF'yi adsorplama kapasiteleri incelendiğinde Y-AK'nın (144 mg/g) G-AK'a (6, 44 mg/g) göre daha düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen diklofenak için mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesi sergilediği, PK'nın adsorplama kapasitesinin (5,61 mg/g) ise G-AK'a yakın olduğu görülmüştür. $FeCl_3$'ün sulu ortamlardan diklofenak'ın adsorpsiyon ile

uzaklaştırılmasında aktif karbon hazırlamada kesinlikle umut verici bir aktive edici ajan olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, adsorpsiyon, diklofenak, demir (III) klorür, portakal kabuğu

Kaynakça

[1] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, O. Mahjoub, M. Sillanpaa, Remediation of emerging pollutants in contaminated wastewater and aquatic environments: biomass–based Technologies. Clean. Soil, Air, Water 45 (2017) 1700101. https://doi.org/10.1002/clen.201700101.

[2] A. Gil, N. Taoufik, A. M. Garcia, S. A. Korili, Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. Environ. Technol. 40 (2018) 1–14. https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1464066.

[3] S. Jodeh, F. Abdelwahab, N. Jaradat, I. Warad, W. Jodeh, Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC). J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci. 20 (2016) 32–38. https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2014.11.002.

[4] M.A.E.d., de Carvalho Franco, C.B. Bonetto, M.M. de Pelegrini Soares, R., L.a. Feris, Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed–bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. J. Clean. Prod. 181 (2018) 145–154. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138.

[5] S. W. Nam, C. Jung, H. Li, M. Yu, J. R. V. Flora, L. K. Boateng, N. Her, K. D. Zoh, Y. Yoon, Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution. Chemosphere 136 (2015) 20–26. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.061.

POLİLAKTİK ASİT/MAKROALG BİYOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşegül Aşkın, Duygu Çalışkan* & Ulvi Amirjanov

Kimya Mühendisliği Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
clskn-duygu@hotmail.com

Özet

Çevre bilincinin artması ve azalan kaynaklar nedeniyle biyo-bazlı ürünlere olan talep hızla artmaktadır. Biyobazlı ürünler arasında biyokompozitler, biyolojik olarak parçalanabilirlik, düşük bağıl yoğunluk, yüksek mukavemet, düşük maliyet, toksik olmayan ve yenilenebilirlik özellikleri sayesinde dünya pazarında ve araştırmalarda kendilerine yer bulmuştur. Doğada kendiliğinden bozunabilen malzemelerin seçimi çevre kirliliğinin önlenmesi ve kaynakların korunması açısından önem arz etmektedir. Bu çalışmada kendiliğinden çözünebilen biyokompozit üretilmiş ve karakterizasyonu incelenmiştir. Matris olarak biyobazlı plastik olan polilaktik asit (PLA) ve 3 boyutlu yazıcılarda kullanılan PLA tabanlı 3D Filament (FPLA), takviye elemanı olarak da alg lifi kullanılmıştır. Biyokompozit filmler, 200 µm elekten geçirilmiş, alg liflerinin polimer matrisine ağırlıkça %1, % 2, % 3 oranlarında eklenmesiyle çözelti döküm yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Lif ve matrisin daha iyi bağlanmasını sağlamak amacıyla matrise ağırlıkça %20 oranında biyouyumlu polietilen glikol (PEG) ilave edilmiştir. Elde edilen biyokompozitin su tutma davranışı, temas açısı ölçümleri, optik mikroskop, çekme testi, SEM, FTIR, DSC yöntemleri kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır.

Problem Durumu

Dünyada sentetik polimer üretimi her yıl 140 milyon ton civarındadır. Polimerler fazlasıyla kararlıdır, bu yüzden biyosferdeki bozunma döngüleri sınırsızdır (Rao et al., 2014). Sentetik polimerlerin atık üretimi endişelenecek seviyede artmakta olup, yapılan araştırmalar sonucunda üretilen sentetik plastiklerin %10'dan daha azının geri dönüştürülebilir olması saptanmıştır. Çevre bilinciyle ilgili sentetik polimerlerin yerini biyopolimerler almaktadır. Şimdiye kadar, polilaktik asit (PLA), poli-hidroksi-alkanoatlar (PHA), poli-3-hidroksibutirat (PHB), polihidroksi-valerat (PHV) ve poli-hidroksi-heksanoat (PHH) gibi biyobozunur polimerler yenilenebilir kaynaklardan üretilmektedir (Vinod et al., 2020).

Tamamen yeşil kompozitler ömürleri bittiğinde çevreye zarar vermeden basitçe bertaraf edilebilmekte ya da kompostlanabilmektedirler (Netravali et al., 2003). Polipropilen (PP), polietilen (PE), polistiren (PS), poli(vinil klorür) (PVC), epoksi gibi geleneksel polimerler, biyobozunur polimerlerle karşılaştırıldığında düşük maliyet, endüstriyel olarak basit işlenebilirlik, yüksek fiziksel özellikler gibi avantajlara sahiptir. Ancak, bu malzemeler atılması durumunda bozulmadan kalırlar ve böylece çok sayıda ekolojik ve çevresel sorunlara yol açarlar.

Doğal/biyo-bazlı lifler sentetiklere göre ticari uygulamalar için tercih edilir liflerdir. Doğal liflerle elde edilen biyokompozitler, güvenilir, çevre dostu ve tarım sektörünün katma değerli geçim kaynağı olan bir potansiyel sunar.

Yöntem

Doğal lif kaynağı olarak Eskişehir Porsuk çayından toplanan algler kullanılmıştır. Algler, yıkanıp kurutulduktan sonra sıvı azat yardımıyla havanda ince toz haline getirilerek değirmende 25 s^{-1} frekansta yaklaşık 1-1,5 dakika boyunca öğütülerek 200 µm elekten geçirilmiştir. Elenen algler 24 saat 40 ºC sıcaklıkta etüvde kurutulduktan sonra, kapaklı şişelere konularak biyokompozit üretiminde kullanmak üzere desikatörde saklanmıştır. 40ºC de 24 saat etüvde kurutulan PLA ve FPLA, 2 saat oda sıcaklığında 1000 rpm de kloroform içerisinde çözündürüldükten sonra, polimer matrisinin ağırlıkça %1, 2, 3'ü oranında alg ve ağırlıkça % 20 oranında bağlayıcı görevi görecek PEG (Byun et al., 2012; Adli et al. 2018) eklenerek karışım oluşturulmuştur. Çözelti oda sıcaklığında, 4 saat 1000 rpm'de karıştırıldıktan sonra 10 cm çapında cam petri kaplarına dökülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonunda yaklaşık 0,02-0,06 mm aralığında kalınlığa sahip biyokompozit filmler elde edilmiştir.

Üretilen kompozit filmlerin su tutma davranışı, temas açısı ölçümü, çekme testi, SEM, FTIR, DSC yöntemleri kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Temas Açısı ölçümleri: Film üzerine 10 µl saf su damlatılarak 5. saniye sonrası temas açıları ölçülmüştür. Her bir film için üç ölçüm alınarak bunların ortalaması alınmıştır. Yapılan deneyler sırasında lif takviyesi arttıkça temas açısının azaldığı görülmüştür. En yüksek temas açısı değeri %1'lik alg ilavesinde gözlemlenmiştir. PLA filmlerinde PEG ilavesi temas açısını arttırmış, FPLA filmlerimde ise düşürmüştür. Benzer şekilde, Alothman, et al, (2023) PLA'nın işlenebilirliğini arttırmak için plastikleştirici PEG kullanıldığında doğal lif eklenmesiyle temas açısının artığını bulmuşlardır. Bhasney, et al, (2020) ve Atmakuri et al, (2022) polimer matrisine ilave edilen lif miktarları arttıkça temas açısının azaldığı sonucuna varmışlardır.

Optik Mikroskop Görüntülemesi: Kompozit filmlerin görüntüleri alınırken kompozitlerin alt kısmı (petriye temas eden kısım) preparatta üst kısma gelecek şekilde ayarlanmıştır. Kompozit filmlerin x100 ve x200 büyütmede görüntüleri alınmıştır.

Çekme Testleri: Çekme testi malzemelere bir kuvvet uygulanması sonucu malzemenin kırılganlığını ya da kopmasını belirlemede kullanılmaktadır. 2x6cm boyutunda kesilen ve kalınlıkları dijital kumpas ile ölçülen filmlerin 5 mm/dk hızında ve oda sıcaklığında çekme testleri yapılmıştır. PEG plastikleştirici ve doğal liflerin PLA matrisine eklenmesiyle çekme mukavemetinin azaldığı literatürdeki çalışmalarda gösterilmiştir (Sharifi, et al, 2023).

DSC analizleri: Testler azot ortamında 25-180 ºC arasında 10 ºC dak^{-1} lık ısıtma hızında ısıtma-soğutma-ısıtma adımları uygulanarak, 20 mL/dk akış hızında azot varlığında yapılmıştır. 25 ºC'ye soğutulmadan

önce 2 dakika bekletilmiş ardından 180ºC'de ikinci ısıtma yapılmıştır. Kompozit filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları belirlenmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM): Filmlerin morfolojik özelliğini belirlemek amacıyla %3 makroalg PLA ve %3 makroalg 3D filament (FPLA) film kompozitlerin çekme testi öncesi ve sonrası görüntüleri alınmıştır.

Fourier Değişim Kızıl Ötesi Spektrokopisi (FTIR): Maddenin molekül yapısını belirlemede kullanılmaktadır. Biyokompozit filmlerin kimyasal yapıları 4000-400 cm^{-1} arasındaki bölgede infrared spektroskopisi ile değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokompozitler, biyopolimerler, polilaktik asit, doğal lifler, alg lifi

Teşekkür

Bu çalışma, ESOGÜ-Bilimsel Araştırma Projesi YL-2022-2361 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Destekleri için, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Komisyonuna teşekkürlerimi sunarım.

Kaynakça

Adli, S.A., Ali, F., Azmi, A.S, 2018, Preperation and Characterization of PLA/Algae Nanocomposite for Packaging Industry, *Journal of Advanced Research in Materials* 50(1):19-25.

Alothman, O.Y., Awad, S., Siakeng, R., Khalaf, E.M., Fouad, H., El-salam, N.M., Ahmed, F., Jawaid, M., 2023, Fabrication and characterization of polylactic acid/natural fiber extruded composites, Polymer Engıneering ang Science,63,1234-1242, DOI:10.1002/pen.26278.

Atmakuri, A., Palevicius, A., Janusas G., Eimontas, j., 2022, Investigation of hemp and flax fiber-reinforced ecopoxy matrix biocomposites: Morphological, Merhanical and hydrophilic properties, Polymers, Polimers 2022(14):4530

Bhasney, S.M., Kumar, A., Katiyar, V., Microcrystlline cellulose, polylactic acid and polypropylene biocomposites and its morphological properties, 2020, Composites Part B,184,107717.

Byun, Y., Whiteside, S., Thomas, R., Dharman, M., Hughes, J., Kim, Y.T., The effect of solvent mixture on the properties of solvent cast polylactic asit (PLA) film, 2012, *Journal of Applied Polymer Science*, 124 (5):3577-3582.

Netravali, A. N., Chabba, S., 2003, Composites get greener, *Materials Today*, 6(4):22-29.

Rao, G.M., Bharathi, P., Akıla, RM., 2014, A comprehensive review on biopolymers, *Scientific Reviews & Chemical Communications*, 4(2):61-68.

Sharifi, A., Mousavi, S.R., Ghanemi, R., Mohtaramzadeh, Z., Asheghi, R., Mohammadi-Roshandeh, J., Khonakdar, H.A., Hemmati, F., 2023, Extruded biocomposite films based on poly(lactic acid)/chemicall-modified agricultural waste: Tailoring interface to enhance performanc, International Journal of Biological Macromolecules, 233,123517.

Vinod, A., Sanjay, M.R.,Suchart, S., Jyotishkumar, P., 2020, Renewable and sustainable biobased materials: An assesment biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites, *Journal of Cleaner Production*, 258, 120978.

BARBUNYA KABUKLARINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Cüneyt Derici & Uğur Selengil*

Kimya Mühendisliği Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
uselen@ogu.edu.tr

Özet

Barbunya kabuklarını kullanarak yapılan bu çalışmada kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmiştir. Barbunya kabukları ve taneleri birbirinden ayrıldıktan sonra kabuklar önce oda koşullarında daha sonra da 100 °C sıcaklıkta 3 saat etüvde kurutulmuş, boyut küçültme işleminden sonra -0,850 +0,425 mm boyut aralığına sahip kabuklar aktif karbon üretiminde kullanılmak üzere ayrılmıştır. Kimyasal aktivasyon işleminde barbunya kabuklarına 3/1 ($ZnCl_2$/Barbunya kabuğu) oranında çinko klorür emdirilmiştir. Ardından 600 ºC'de karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Üretilen aktif karbonun azot gazı adsorpsiyonu ile BET (Brunauer-Emmet-Teller) yüzey alanı (SBET) 1602 m^2/g, toplam gözenek hacmi (VT) 1,022 cm^3/g, mikro gözenek hacmi (Vmikro) 0,570 cm3/g ve ortalama gözenek çapı (Dp) 25,51 Å olarak belirlenmiştir. Hammadde olarak kullanılan barbunya kabuğunun ve üretilen aktif karbonun FE-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri elde edilerek gözenek yapıları incelenmiş ve EDS elementel analizleri yapılarak ağırlıkça C, O, N, Zn ve Cl yüzdeleri bulunmuştur.

Bu çalışma, barbunya kabuklarından üretilen aktif karbonun büyük yüzey alanına sahip, mikro ve mezo gözenekler içeren bir adsorban olarak değerlendirilebileceğini göstermiştir.

Problem Durumu

Atıksu arıtım yöntemleri içinde adsorpsiyon en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Adsorpsiyonda kullanılacak adsorbanlar yüksek kapasite, seçicilik, tekrar kullanılabilme, düşük maliyet gibi özelliklere sahip olmalıdır. En yaygın kullanılan adsorban ise aktif karbondur [1].

Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, büyük yüzey alanına, oldukça gelişmiş gözenek yapısına, kimyasal dirence, termal kararlılığa ve yüksek reaktiviteye sahip aktifleştirilmiş amorf yapılı karbon malzemelerdir [2]. Günümüzde birçok alanda kullanılan aktif karbon fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri kullanılarak karbon içeren çeşitli hammadde kaynaklarından toz, granül ve silindirik (pellet) formunda üretilmektedir [3].

Yapılan çalışmalar atık olarak sınıflandırılan, karbon içeriği yüksek ve ekonomik değerleri düşük olan maddelerin aktif karbon üretiminde kullanılabilirliği üzerine yoğunlaşmıştır. Özellikle düşük maliyet, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, düşük kül içeriği ve yeterli mekanik dayanımı gibi özelliklere sahip

olmaları nedeniyle karbon içeren bitkisel kökenli hammaddelerden aktif karbon üretimi ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.

Dünyada 2019 yılı itibariyle yaklaşık 2,7 milyar dolar değerinde ve yaklaşık 3,5 milyon ton aktif karbon ihracat pazarı bulunmaktadır. Türkiye aktif karbon açısından ithalatçı konumda olan bir ülkedir. Türkiye'de bulunan yerli hammadde kaynakları ile yapılacak üretim, ülkemizin dış ticaret açığının kapatılmasına katkı sağlayacaktır. Büyüyen ithalat pazarı, Türkiye'nin aktif karbon konusunda yapacağı yatırımları anlamlı kılmakta ve önemli bir potansiyel barındırmaktadır. Ülkemizde, aktif karbon üretimine yönelik çeşitli devlet destekleri de mevcuttur [4].

Ülkemizde 2022 yılında 75961 ton barbunya üretimi gerçekleşmiştir [5]. Konserve endüstrisinde barbunyanın taneleri ayrıldıktan sonra kalan kabukları herhangi bir ekonomik değere sahip değildir. Ülkemizde büyük miktarda üretimi yapılan barbunyanın kabuklarından katma değerli bir ürün olan aktif karbonun üretilmesi ile ülke ekonomisine katkı sağlanacağı düşünülmektedir. Üretilen aktif karbonun karakterizasyonu ve adsorban olarak kullanımı üzerine bir çalışma yapılarak literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Yöntem

Yerel pazardan temin edilen barbunyanın taneleri ayrılmış, yaş kabukları ise önce oda koşullarında sonra da 100 ºC sıcaklıkta 3 saat etüvde kurutulmuştur. Kuru barbunya kabukları öğütülerek tane boyutlarına göre sınıflandırılmıştır. Aktif karbon üretiminde-0,850 +0,425 mm boyut aralığındaki kabuklar kullanılmıştır.

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile barbunya kabuklarından aktif karbon üretiminde emdirme işleminde ZnCl2/Barbunya kabuğu kütle oranı 3/1 olarak seçilmiştir. Emdirme işlemi ısıtıcılı magnetik karıştırıcıda, geri soğutucu altında, 500 rpm karıştırma hızında, 6 saat boyunca, 85 ºC sıcaklıkta yapılmıştır.

Kimyasal aktivasyon sonrası süzülüp kurutulan numune bir tüp fırın içine yerleştirilmiş, reaktöre azot gazı beslemesi yapılarak, 600 ºC sıcaklığa kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutularak karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon sonrası numune önce 0,5 M HCl asit çözeltisi, sonrasında sıcak saf su ile yıkanmıştır. Son olarak elde edilen aktif karbon 105 ºC'de etüvde kurutulmuştur.

Üretilen aktif karbonun azot gazı adsorpsiyonu ile BET yüzey alanı (SBET), toplam gözenek hacmi (VT), mikro gözenek hacmi (Vmikro) ve ortalama gözenek çapı (Dp) değerleri bulunmuştur. Barbunya kabuğu ve üretilen aktif karbonun FE-SEM görüntüleri ile gözenek yapıları incelenmiş ve EDS elementel analizleri yapılarak ağırlıkça C, O, N, Zn ve Cl yüzdeleri belirlenmiştir.

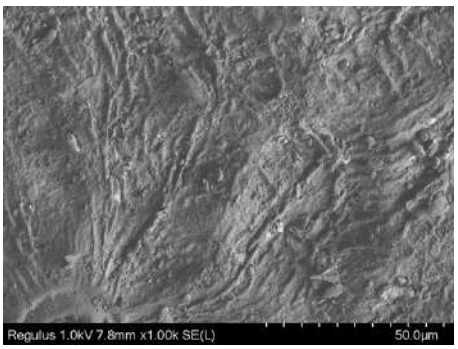
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Aktif karbonun adsorban olarak kullanılmasının bir nedeni gözenek yapısı ve gözeneklerin boyutudur. Aktif karbona adsorplama kapasitesi kazandıran yapılar mikro ve mezo gözeneklerdir. Barbunya

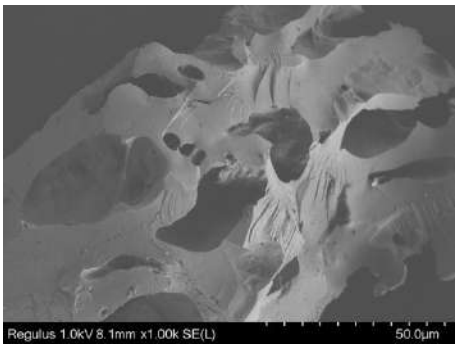
kabuklarından üretilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermlerine uyduğu görülmüştür [6]. Gözenek boyut dağılımı grafiği incelendiğinde ise gözeneklerinin mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğu ve toplam gözenek hacminin 1,022 cm^3/g, mikro gözenek hacminin 0,570 cm^3/g ve ortalama gözenek çapının 25,51 Å olduğu belirlenmiştir.

Aktif karbonun en önemli özelliklerinden biri de yüzey alanıdır. BET yüzey alanının büyük olması aktif karbonun yüzeyine tutunan maddelerin miktarını da arttıracaktır. Genel olarak aktif karbonlar 500 - 3000 m^2/g arasında yüzey alanına sahiptirler [7]. Barbunya kabuklarından üretilen aktif karbonun BET yüzey alanının 1602 m^2/g olduğu belirlenmiştir.

Hammadde olarak kullanılan barbunya kabuğu (Şekil 1) ve üretilen aktif karbonun (Şekil 2) FE-SEM görüntüleri karşılaştırıldığında yüzeydeki değişim belirgin şekilde gözlenmiştir. Kullanılan hammaddeye ve kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeye bağlı olarak aktif karbonun yapısında farklı elementler bulunabilmektedir. Aktif karbonların yüksek karbon içeriğine ve düşük inorganik içeriğe sahip olması istenir [8]. EDS elementel analiz sonuçlarına göre barbunya kabuğunun %57,4 C, %41 O ve %1,6 N içerdiği, üretilen aktif karbonun ise %92,8 C, %4,9 O ve %1,5 N, %0,8 Cl içerdiği belirlenmiştir. Aktif karbonun içeriğinde az da olsa görülen klor varlığı, karbonizasyon sonrası yıkama işleminde $ZnCl_2$'den kaynaklı bir miktar klorun yapıda kalmış olabileceğini göstermektedir. Karbonizasyon ve yıkama işlemi sonunda karbonizasyona giren numune kütlesinin % 18,4'ü kadar aktif karbon elde edilmiştir.



Şekil 1. Barbunya kabuğu yüzeyinin FE-SEM görüntüsü.



Şekil 2. Barbunya kabuğundan üretilen aktif karbon yüzeyinin FE-SEM görüntüsü.

Bu çalışma, barbunya kabuklarının geniş yüzey alanına sahip aktif karbon eldesinde hammadde olarak değerlendirilebileceğini ortaya koymuştur. Türkiye'de 2022 yılında 75961 ton barbunya, 120455 ton bezelye üretimi [5] gerçekleştiği düşünüldüğünde konserve endüstrisinde barbunya kabukları yanında benzer diğer bitkisel atık kabukları birlikte değerlendirilerek aktif karbon üretimi için gerekli hammadde miktarı artırılabilir. Böylece bitkisel kökenli atıklar katma değerli ürün hale dönüştürülebilir ve aktif karbon üretim süreci daha ekonomik hale getirilerek ülkemizin aktif karbon ihtiyacının bir kısmı karşılanabilir. Barbunya kabuklarından elde edilen aktif karbonlar atıksulardan boyar madde ve ağır metal gideriminde adsorban olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Barbunya Kabuğu, Aktif Karbon, Adsorban

Kaynakça

[1] Kuang, Y., Zhang, X., Zhou, S., 2020, Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification, Water, 12,2, 587-606.

[2] Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., 2006, Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books, s. 542.

[3] Khataee, A. R., Aber, S., Zarei, M., Sheydaei, M., 2011, Environmental Applications of Activated Carbon And Carbon Nanotubes, Nova Science Publishers, 1-92.

[4] T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Orta Anadolu Kalkınma Ajansı, Sivas ile Aktif Karbon Üretimi Ön Fizibilite Raporu, Şubat 2021.

[5] https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2022-45504

[6] Orbak, İ., 2009, Aktif Karbon ile Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 252 s.

[7] Yılmaz, Ö., 2016, Mikrodalga Yöntemiyle Aktifleştirilen Farklı Meyve Kabuklarının Adsorbsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 115.

[8] Şamdan, C., 2019, Tarımsal Atıktan (Şeftali Çekirdeği) Üretilen Modifiye Aktif Karbonun Adsorpsiyon Prosesindeki Etkinliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 195 s.

BİYO–ESASLI REÇİNELERİN FOTO-KÜRLENME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Levent Babayiğit*, Semiha Eral & Cemil Dızman

Izel Kimya Ar-Ge Merkezi Izel Kimya Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi
levent.babayigit@izelkimya.com.tr

Özet

Sürdürülebilir malzeme arayışında, biyo-esaslı kimyasalların çevre dostu süreçlerle kürlenmesine artan bir ilgi bulunmaktadır. Fotopolimerizasyon, düşük enerji gereksinimleri, yüksek reaksiyon hızlarıyla oda sıcaklığında çalışması ve çözücü içermemesi nedeniyle yeşil bir teknoloji olarak kabul edilir. Kaju fıstığından elde edilen biyo-esaslı bir kimyasal olan kardanol, petrol ve petrol türevlerinin azalması nedeniyle alternatif olarak biyo-esaslı, doğal, sürdürülebilir ve yenilenebilir bir kaynak olarak kullanılmaktadır. Üzerinde bulunan aromatik yapı mekanik ve kimyasal direnci artırırken, uzun alkil grupları hidrofobik etki sağlamaktadır. Gallik asit, bolluğu, modifiye edilebilir fonksiyonel gruplara sahip olması ve nispeten düşük fiyatı nedeniyle son zamanlarda en çok kullanılan kimyasallardan biridir. Kestane, fındık, sumak, karanfil, çay yaprağı ve diğer bitkilerden farklı şekillerde elde edilebilir.

Bu çalışmada, epokside soya yağı akrilat, kardanol glisidil metakrilat ve gallik asit esaslı akrilat sentezlenmiştir. Sentezlenen kimyasallardan hazırlanan akrilat karışımlarının foto kürlenme davranışları incelenmiştir. Bu kapsamda hazırlanan reçinelerin ve elde edilen filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri FTIR, NMR, DSC, TGA, renk, viskozite, asit sayısı, katı, epoksi içeriği, yapışma gücü vb. test ve analizler yapılarak elde edilmiştir.

Problem Durumu

Petrokimya hammaddesinin sürekli tükenmesi ve yükselen fiyatları ile kimya endüstrisi şimdi alternatif yenilenebilir ve sürdürülebilir malzemeler aramaktadır. Bu tür malzemeler, plastikler, kaplamalar, ilaç ve gıda uygulamaları gibi bir dizi uygulama için yüksek performanslı fonksiyonel malzemeler üretmek üzere çeşitli kimyalarla işlenebilir olmalıdır.

Termosetlerin, özellikle çok işlevli akrilatların ışıkla sertleştirilmesi, daha hızlı kürlenmesi, üstün performansı, azaltılmış uçucu organik bileşik emisyonu ve daha düşük maliyetleri nedeniyle kaplamalarda, litografide, sıvı optik olarak şeffaf yapıştırıcılarda ve serigrafi baskıda yaygın olarak kullanılır. Geleneksel olarak, bu çok işlevli akrilatlar, bir fosil kaynağı olan ham petrolden türetilmiştir ve bu nedenle ekolojik yaşayabilirlikleri ile ilgili endişeler yaratmaktadır. Bunu ele almak için, biyo bazlı biyoakrilatları sürdürülebilir alternatifler olarak keşfetmek için ilk çabalar gösterilmiştir. Kaju fıstığı kabuğu sıvısından elde edilen kardanol, polimer ve kaplama uygulamaları için yeni fonksiyonel malzemeler üretmek için kullanılabilecek reaktif bir fenolik gruba ve alifatik çift bağa

sahiptir. Bu çalışmada kardanol glisidil metakrilat, epokside soya yağı akrilat ve gallik asit akrilat sentezleri yapılmış ve biyo esaslı epoksi akrilik reçineler ile foto kürlenme çalışmaları yapılmıştır.

Yöntem

1-Literatür araştırması: Literatür araştırması epokside soya yağı sentezi, epokside soya yağı akrilat sentezi, gallik asit sentezleri ile ilgili makale, patent, tez çalışmalarının incelenmesi ve çalışma devam ederken oluşabilecek sorunlar için alternatif yolların belirlenmesi ve çözümlerin ortaya çıkması sağlanmıştır.

2-Sentez çalışmaları: Makale, tez ve patent incelenmesi ile epokside soya yağı, epokside soya yağı akrilat ve gallik asit akrilat üretimi için gerekli olan sentez yöntemlerinin geliştirilmesi gerçekleştirilmiştir.

3- Analiz çalışmaları: Sentezlenen epokside soya yağı, epokside soya yağı akrilat ve gallik asit akrilat Nükler Manyetik Rezonans (NMR), Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz(TGA) analizleri yapılarak yapıların özellikleri belirlenmiştir. Foto kürlenme davranışlarının incelenmesi için FOTO-DSC cihazı ile analiz yapılmıştır.

4-Kıyaslama: Elde edilen epokside soya yağı, epokside soya yağı akrilat ve gallik asit akrilat reçineleri sentezlendikten sonra katı, asit, viskozite, renk gibi kimyasal analizler yapıldıktan sonra muadil olan reçineler ile kıyaslama çalışmaları yapılmış ve ürünlerin fizksel ve kimyasal özellikleri ortaya çıkarılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Gallik asit akrilat akrilik asit ile gallik asitin reaksiyonu sonucunda başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Epokside soya yağının (ESO) başarı ile sentezlenmesi sonrası ESO'nun akrilatlama işlemini başarı ile sentezlenmiştir. Glisidil metakrilat kardanolün sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneme çalışmaları ve analizler ile üretim için parametrelerin doğruluğu yapılmıştır. Akabinde epokside soya yağı akrilat ve foto başlatıcı ile ve glisidil metakrilat kardanol ve foto başlatıcı ile foto DSC davranışı incelenmiştir. Belirli oranlarda epokside soya yağı akrilat, glisidil metakrilat kardanol ve foto başlatıcı ile foto DSC davranışı belirlenmiştir. Diğer çalışmada gallik asit akrilat, epokside soya yağı akrilat, glisidil metakrilat kardanol ve foto başlatıcı kullanılarak foto DSC davranışı incelenmiştir. Elde edilen akrilat reçineler ile metal ve cam plakalara kaplama çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen epokside soya yağı akrilat, glsidil metakrilat kardanol ve gallik asit akrilat yapı aydınlatması ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Reçine ve kaplamaların Tg değerleri DSC cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Reçinelerin termal analizi termogravimetrik analiz ile değerlendirilmiştir. Elde edilen epokside soya yağı akrilat, glisidil metakrilat kardanol ve gallik asit akrilat reçinelerinin fiziksel ve kimyasal testleri yapılmıştır. Kaplama çalışmalarının parlaklık, sertlik, kuruma, aşınma, darbe dayanımı gibi mekanik testler yapılmıştır. Metal ve cam plakalara yapılan kaplama çalışmalarının su ile temas açıları incelenmiştir. Kaplamaların anti-korozif özellikleri tuz püskürtme testi ile incelenmiştir. Hazırlanan

kaplanmamış numuneler %5'lik NaCl çözeltisine daldırılarak incelenmiştir. ASTM B 117 standardına bağlı olarak katı çözeltisi 200 ppm den fazla olmayan ve 6.5 – 7.2 arasındaki pH değeri ile deiyonize su içinde %5 lik bir sodyum klorür (NaCl) çözeltisi kabın içine püskürtülerek deniz atmosferi benzeri bir korozif ortam oluşturularak korozyon direnci incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: akrilat, biyo–esaslı, epoksi, kardanol, gallik asit, UV kürleme

Kaynakça

1-Rahmawati, P., (2019) Synthesis of Cardanol-Based Novolac Resin from Cashew Nut Shell Liquid. Journal of Engineering Science, Vol. 15, 23–33.

2-Kumar, S. K., Krishnamoorti, R., (2010) Nanocomposites: Structure, Phase Behavior, and Properties. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 1, 37-58

3-Pierre, A. C., (1998) Introduction to Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London.

4-Livage, J., Ganguli, D., (2001) Sol-gel electro chromic coatings and devices: A review Solar Energy Materials & Solar Cells, 68, 365-381.

5-Pierre, A. C., (1998) Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers. Boston, Dordrecht, London.

6-Gash, A.E., Tillotson, T.M., Satcher, J.H., Hrubesh, L.W., Simpson, R.L., (2011) New sol–gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursor. Journal of Non-Crystalline Solids, 285, 22-28.

7-Brinker, C.J., Scherer, G.W., (1989) Sol- gel science- the physics and chemistry of solgel processing. Academic, New York.

8-Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., (2013) General prıncıples of sol – gel. Journal of Engineering and Natural Sciences Sigma, 31, 456-476.

ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİĞE SAHİP ÇEVRE DOSTU FİTİK ASİT ESASLI ORGANİK – İNORGANİK HİBRİT KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

Semiha Eral [1,*], Levent Babayiğit [1], Nilhan Kayaman Apohan [2] & Cemil Dızman [1]

[1] Izel Kimya Ar-Ge Merkezi Izel Kimya Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi
[2] Polimer Teknolojisi Marmara Üniversitesi
semiha.eral@izelkimya.com.tr

Özet

Petrol ve petrol türevi kaynakların yenilenebilir olmaması, çevreye zararlı ve kısıtlı miktarda olmasından dolayı yenilenebilir doğal kaynaklardan polimer malzeme üretimine son dönemlerde ilgi artmıştır.

Bitkisel yağlar, bulunabilirliği ve rekabetçi bir şekilde düşük fiyatı nedeniyle biyo esaslı polimerler için önemli bir biyo yenilenebilir kaynaktır. Endüstride yeni bir yan ürün olan kaju fıstığı kabuğu sıvısından (CNSL) ekstrakte edilen kardanol ve kardanol türevleri bol miktarda üretilmeleri, çevreye ve insan sağlığına zararsız olmaları nedeniyle özellikle kaplama sektöründe kullanılmaktadır. Sol-jel işlemi organik/inorganik, nanokompozit veya hibrit ince filmlerin elde edilmesinde kullanılan yaygın bir yöntemdir. Yenilenebilir, doğal ve çevre dostu bir biyo-esaslı bileşik olan fitik asit, yüksek fosfor içeriğine sahip bir alev geciktiridir.

Bu çalışmada, epoksitlenmiş soya yağı akrilat (ESOA), kardanol glisidil metakrilat (KGM) ve fitik asit üre (FAU) sentezlenmiştir. Sentezlenen biyo esaslı kimyasallar sol-jel metodu kullanılarak nanokompozit ince kaplamalar elde edilmiştir. Bu kapsamda diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA) ve fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) kullanılarak kimyasal yapı özellikleri tespit edilirken anti-korozyon, limit oksijen değer (LOİ), parlaklık ve yapışma gibi fiziksel özelliklerin tespiti yapılmıştır.

Problem Durumu

Alev geciktiricilerin çoğu, endokrin bozulmasına, kısırlığa, kansere, nörodavranışsal sorunlara ve ayrıca embriyotoksik ve teratojenik etkilere neden olarak çevre için olduğu kadar insanlar için de toksiktir. Yangın da oluşan zehirli uçucu ürünlerin (örn. karbon monoksit, hidrojen siyanür, hidrokarbonlar, dioksin, akrolein, formaldehit vb.) solunması ölüme neden olabilir. Yakın zamana kadar, organ fosfor bileşikleri bazlı alev geciktiriciler güvenli kabul ediliyordu, ancak son araştırmalarda bunların atmosferde, toprakta, suda ve biyolojik örneklerde kalıcı olduğu bulunmuştur.

Fitik asit (PA), polimerik malzemelerin aleve dayanıklı aleve karşı korunması için bitki kaynaklı ve fosfor açısından zengin bir bileşiktir. PA aynı zamanda, işlevsel hidroksil ve fosfat grupları içerdiğinden, farklı türde malzemelere uygulandığında çekici bir fizibilite ve işlevsellik sergilemektedir.

Epoksi reçinenin yanma geciktiriciliğini etkili bir şekilde iyileştirmenin bir başka yolu, onları nano boyutlu inorganik parçacıklarla güçlendirmektir. Bu yaklaşımı kullanarak, alev geciktirmedeki gelişmeler ve mekanik özelliklerinin muhafaza edilmesi veya iyileştirilmesi, nispeten düşük dolgu içeriğinde bile etkilidir. Epoksi reçine yapımında sıklıkla BADGE kullanılmaktadır. Fakat BADGE, östrojenik özellik göstermesinden dolayı endokrin bozucu kimyasal (EDC) olarak bilinmektedir. Bu sebeplerden dolayı biyo esaslı epoksi reçine sentezlenmiştir.

Yöntem

1-Literatür araştırması: Literatür araştırması konu ile ilgili yeni makalelerin ve patentlerin incelenmesi, proje devam ederken oluşabilecek sorunlar için alternatif yolların belirlenmesi ve çözümlerin ortaya çıkması sağlanmıştır.

2-Sentez çalışmaları: İlgili makaleler ve patentlerin incelenmesi ile fitik asit üre ve kardanol glisidil metakrilat monomerlerin üretim yöntemleri geliştirilirken epokside soya yağı ve epoksitlenmiş soya yağı akrilat reçinelerinin de üretim yöntemleri geliştirilmiştir.

3- Analiz çalışmaları: Sentezlenen monomer, epoksi akrilat ve akrilat reçinelerin Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) analizleri yapılarak yapıların kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Nano-kompozit yapıların morfolojik özelliğinin tespiti için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizleri yapılmıştır. Kaplamaların ürün özellikleri için Sınırlandırı Oksijen İndeksi (LOİ), parlaklık, yapışma ve taber aşınma testleri yapılmıştır.

4-Uygulama: Elde edilen monomer ve polimerlerin katı, asit, viskozite ve renk gibi analizleri sonuçları hazırlanmış ve hâlihazırda üretim yapılan reçinelerimizle fiziksel özelliklerini kıyaslanmıştır. Uygulama esnasında oluşan bilgi birikimi ve çözüm önerileri raporlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Epokside soya yağı (ESO) başarı ile sentezledikten sonra ESO akrilik asit ile değişik oranlarda reaksiyona sokularak akrilatlama işlemi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Glisidil metakrilat kardanol ile glisidil metakrilatın reaksiyona sokulması ile sentezlenmiş ve akabinde fitik asit ile üre reaksiyona sokularak fitik asit üre sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen monomer ve reçineler ile biyo esaslı kimyasallar sol-jel metodu kullanılarak nanokompozit ince film kaplamaları elde edilmiştir. Kardanol ve fitik asit bazlı daha çevreci bir kimyasal olarak reaktif alev geciktirici reçine sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Yapılan deneme çalışmaları ve analizler ile üretim için parametrelerin doğruluğu yapılmıştır. Fitik asit, tetraetoksisilan (TEOS) ve biyo esaslı reçineler kullanılarak fosfor açısından zengin bir organik-inorganik silika sol geliştirilmiştir. Ayrıca sol-jel metoduyla, 3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GLYMO) ile kardanol glisidil metakrilat, epokside soya yağı akrilat ve fitik asit üre ile nanokompozit kaplamaların polimerik ağ yapısına yaptıkları etkiler tespit edilmiştir. Reçine kaplamalarının yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM)

kullanılarak gözlemlenmiştir. Monomer, reçine ve kaplamaların camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) değerleri DSC cihazı kullanılarak tespiti yapılmıştır. Sentezlenen kardanol glisidil metakrilat, fitik asit üre ve epoksilenmiş soya yağı akrilat molekül yapısının aydınlatılması için The Varian Mercury-VX 400 MHz BB marka NMR cihazı kullanılmıştır. Epokside Polihidral oligomerik silsesquioxane (POSS) yapılarının kardanol epoksi akrilat, kardanol akrilat ve fitik asit üre ile belirli oranlarda karışımlarının değişik aminlerle reaksiyonu ile hazırlanmış ve polimerik ince kaplamaların fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilmiştir. Hazırlanan serbest filmlerin su ile ıslanabilirlik özelliklerini incelemek amacıyla, temas açısı cihazı kullanılarak filmlerin su damlası ile yaptığı temas açıları ölçülmüştür. Ultrasonik homojenizatör cihazı kullanılarak hazırlanan karışımlar bu cihaz ile homojenize hale getirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fitik asit, kardanol, epokside soya yağı, organik - irorganik hibrit, sol-jel

Kaynakça

1-Bray, PG., (1999) Epoxy Resins. Europe PMC, 14, 743-758.

2-Kathalewar, M., and Sabnis, A., (2014) Epoxy resin from cardonol as parial replacement of bisphenol-A based Epoxy for coating application. Journal of Coatings Technology and Research, 11, 601-618.

3-Wazarkar, K., and Sabnis, A., (2018) Cardanol based anhydride curing agent for Epoxy coatings. Progress in Organic Coatings, 118, 9-21.

4-Huo, S., Ma, H., Liu, G., Jin, C., Chen, J., Wu, G., and Kong, Z., (2018) Synthesis and Proparties of Organosilicon-Grafted Cardanol Novolac Epoxy Resin as a Novel Biobased Reactive Diluent and Toughening Agent. ACS Omega, 3, 16403-16408.

5-Praphakaran, K., Narayanan, A., and Pavithran, C., (2001) Cardanol as a Dispersant Plasticizer for an Alumina/Toluene Tape Casting Slip. Journal of the European Ceramic Society, 21, 2873-2878.

6-Puchot, L., (2016) Cardanol; a Bio based Building Block For New Sustainable and Functional Materials. Doctoral Thesis, Luxembourg institute of Science and Technology, France, 1-10.

7-Peungjitton, P., Sangvanich, P., Pornpakakul, S., Petsom A., and Roengsumran, S., (2009) Sodyum Cardanol Sulfonate Surfactant from Cashew Nut Shell Liquid. Journal of Surfactants and Detergents, 12, 85-89.

SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİ GİDERİMİNDE BARBUNYA KABUKLARINDAN ÜRETİLMİŞ AKTİF KARBONUN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Cüneyt Derici & Uğur Selengil*

Kimya Mühendisliği Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
uselen@ogu.edu.tr

Özet

Tekstil endüstrisi atık sularında bulunan boyar maddeler toksik ve kanserojen olabildiği gibi suyun renginin, tadının ve kokusunun bozulmasına da neden olurlar. Boyar maddeler dayanıklı yapıda olduklarından suya karıştığında uzun süre doğada bozunmadan kalabilirler. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında oldukça etkili, ekonomik ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle adsorpsiyon yöntemi sıkça kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, barbunya kabuklarından kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında çözelti pH'ı, adsorban madde miktarı, denge süresi, sıcaklık ve başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon işlemine etkileri incelenmiştir. Üretilen aktif karbon ve boyarmadde adsorplamış aktif karbonun FE-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri karşılaştırılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında pH 5,7'de, en uygun adsorban madde miktarının 0,05 g/50 ml çözelti (1g/L) olduğu, sistemin %99 giderim ile 12 saatte dengeye ulaştığı ve aktif karbonun adsorplama kapasitesinin 249,8 mg/g olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin sözde 2. mertebe hız eşitliğine uyduğu, boyar maddenin başlangıç derişimi arttıkça giderimin azaldığı, 200 mg/L başlangıç derişimine kadar sıcaklık artışı ile giderimin arttığı, daha yüksek derişimlerde ise azaldığı görülmüştür. Metilen mavisi adsorpsiyonu sonrası çekilen FE-SEM görüntüsünde aktif karbon yüzeyinin boyar madde ile kaplandığı ve yüzey yapısının değiştiği görülmektedir.

Bu çalışma, barbunya kabuklarından üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Problem Durumu

Boyar maddeler tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan organik bileşikler olup, boyanacak malzemelerle kimyasal veya fizikokimyasal etkileşime girerek onları renkli hale getirirler. Genelde, çözelti ya da süspansiyon halinde uygulanırlar, uygulandıkları cismin yapısını değiştirirler, boyalarda olduğu gibi silme, kazıma gibi metotlarla cisimler başlangıç hallerine geri dönmezler. Boyar madde, kumaşa iyonik, kovalent ya da moleküller arası etkileşimlerle tutunurlar [1,2].

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılması içerdikleri çeşitli kimyasal maddeler ve özellikle boyar maddelerden dolayı oldukça zordur. Tekstil atıksularında bulunan boyar maddeler güneş vb. etkilere karşı dayanıklı olarak üretildiğinden, çevredeki sulara karıştığında kolayca bozunmazlar. Boyar maddelerin bir kısmı maruziyet durumunda deride tahriş, kanser, alerjik reaksiyonlar vb. durumların meydana gelmesine, bir kısmı da sadece suyun renginin, tadının ve kokusunun bozulmasına neden olur. Tekstil atık sularından boyarmaddelerin giderilmesinde kullanılan yöntemler içinde adsorpsiyon; yüksek verim, düşük maliyet, kolay uygulanabilir olması ve toksik maddelerden etkilenmiyor olması gibi avantajlarından dolayı en çok kullanılanlardan biridir. Adsorpsiyonda en çok kullanılan adsorban madde ise aktif karbondur [3].

Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, geniş spesifik yüzey alanına, oldukça gelişmiş gözenek yapısına, kimyasal dirence, termal kararlılığa ve yüksek reaktiviteye sahip aktifleştirilmiş amorf yapılı karbon malzemelerdir [4]. Günümüzde yeterli miktarda karbon içeren, kül içeriği düşük, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip farklı hammaddeler ve atık malzemeler kullanılarak aktif karbon üretilmektedir. Son yıllarda özellikle karbon içeren bitkisel kökenli hammaddelerden aktif karbon üretimi ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [5,6,7,8,9]. Aktif karbonların spesifik özellikleri kullanılan hammaddeye ve üretim yöntemine göre değişmektedir.

Bu çalışmada barbunya kabuklarından üretilen aktif karbonun katyonik (bazik) bir boyar madde olan metilen mavisi içeren atıksuların arıtılmasında adsorban olarak kullanımı üzerine bir araştırma yapılarak literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Yöntem

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretiminde önce barbunya kabuklarına 3/1 (ZnCl2/Barbunya kabuğu) oranında $ZnCl_2$ emdirilmiş ardından 600ºC'de karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun azot gazı adsorpsiyonu ile BET (Brunauer-Emmet-Teller) yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı bulunmuştur. Üretilen ve boyarmadde adsorplamış aktif karbonların FE-SEM görüntüleri incelenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında katyonik (bazik) bir boyarmadde olan metilen mavisi kullanılmıştır. Metilen mavisi; suda, etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan tekstil sektöründe çok kullanılan bir boyar maddedir [2]. Deneylerde kullanılan farklı derişimlerdeki metilen mavisi çözeltileri 1000 mg/L'lik stok çözeltiden saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri ısıtıcılı-çalkalayıcılı su banyosunda gerçekleştirilmiş, metilen mavisi çözeltilerinin absorbans değerleri 663 nm dalga boyunda UV spektrofotometre cihazında okunarak derişimler hesaplanmıştır. Çizelge 1'de görüldüğü gibi çözelti pH'ının, adsorban madde miktarının, denge süresinin, başlangıç derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 1. İncelenen parametreler ve deneysel çalışma koşulları

	pH	Başlangıç derişimi (mg/L)	Çözelti Hacmi (ml)	Adsorban Miktarı (g)	Adsorpsiyon süresi (st)	Sıcaklık (ºC)
pH etkisi	2-11	250	50	0,02	24	25
Adsorban miktarı etkisi	5,7	250	50	0,01-0,10	24	25
Denge süresi	5,7	250	250	0,25	0,5-24	25
Başlangıç derişimi ve sıcaklık etkisi	5,7	100-300	50	0,02	24	25-35-45

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Üretilen aktif karbonun azot gazı adsorpsiyonu ile BET yüzey alanı 1602 m^2/g, toplam gözenek hacmi 1,022 cm^3/g, mikro gözenek hacmi 0,570 cm^3/g ve ortalama gözenek çapı 25,51 Å olarak belirlenmiştir. Gözenek boyut dağılımı incelendiğinde gözeneklerinin mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğu görülmüştür. Üretilen aktif karbonun ve metilen mavisi adsorpsiyonu sonrası aktif karbon yüzeyinin FE-SEM görüntüleri karşılaştırıldığında aktif karbon yüzeyinin boyar madde ile kaplandığı ve yüzey yapısının değiştiği görülmektedir.

Adsorpsiyon işlemine pH'ın etkisinin incelendiği deneylerde en yüksek giderim pH'ın 2 olduğu durumda gerçekleşmiştir. Ancak farklı pH değerlerinde giderimler arasında ciddi farklılıklar görülmemesinden dolayı çalışmalara çözeltinin kendi pH'ı olan 5,7'de devam edilmiştir. Adsorban madde miktarının etkisinin incelendiği deneylerde 0,05 g aktif karbon ilavesi ile %99 giderime ulaşılmıştır. Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi ile ilgili deneylerde metilen mavisi adsorpsiyonunun %99 giderim ile yaklaşık 12. saatte dengeye ulaştığı görülmüştür. Metilen mavisi adsorpsiyon kinetiğinin Çizelge 2.'de görüldüğü gibi R2 değerleri yakın olsa da deneysel qe değeri (249,8 mg/g) ile hesaplanan qe değerinin (263,16 mg/g) sözde II. mertebe kinetik modele daha uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 2. Kinetik model sabitleri

	qe (mg/g)	k1 (st-1)	R^2
Sözde I. Mertebe Kinetik Model	202,77	0,372	0,9943
	qe (mg/g)	k2 (g/mg.st)	R^2
Sözde II. Mertebe Kinetik Model	263,16	0,00361	0,9989

Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler sonucunda başlangıç derişimi arttıkça % giderimin azaldığı birim adsorban başına adsorplanan madde miktarının ise arttığı görülmüştür. Deneysel koşullarda 200 mg/L başlangıç derişimine kadar sıcaklık artışı ile % giderim değerleri azda

olsa artarken 250 mg/L başlangıç derişiminde neredeyse sabit kalmış ve 300 mg/L başlangıç derişiminde ise sıcaklık arttıkça % giderim azalmıştır.

Bu çalışma, bitkisel kökenli bir atık olan barbunya kabuklarından üretilen aktif karbonun büyük yüzey alanına sahip, mikro ve mezo gözenekler içeren bir adsorban olarak sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde değerlendirilebileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Boyarmadde, Adsorpsiyon, Barbunya Kabuğu, Metilen Mavisi, Aktif Karbon

Kaynakça

[1] Kılıçaslan, R.,1999, Yeni bazı azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Denizli.

[2] Vadivelan, V., Kumar, K.V., Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, Journal of Colloid Interface Science 286, 90-100, 2005.

[3] Kuang, Y., Zhang, X., Zhou, S., 2020, Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification, Water, 12,2, 587-606.

[4] Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., 2006, Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books, s. 542.

[5] Ahmad, M. M., 2018, Equilibrium and Kinetics Study for Adsorption of 2,4-Dinitrophenol from Aqueous Solutions by Using Cucumis Sativus Peels and Kidney Bean Shells as New Low-cost Adsorbents, Applied Ecology and Environmental Sciences, 6,3, 70-78.

[6] Salman, J. M., Al-Muttarri, A. K., Abd-Hussian, N. A., Mustafa, S. A., 2017, The use of grinded white kidney beans to remove the congo-red dye from aqueous solutions by adsorption, Mesopotemia Environmental journal, 3,2, 35-39.

[7] Alhamawindy, N. a. W., 2017, Removal of Lead (II) From Wastewater Using Peas Husk Waste, Journal of Engineering and Sustainable Development, 21,04.

[8] Molu Z., Bozkurt S. S., 2018, Removal of Ochratoxin A From Red Wıne By Usıng Red Kidney Bean Peel, Journal Of Scientific Perspectives, 3,3, 75-88.

[9] Geçgel, Ü., Özcan, G., Gürpınar, G. Ç., 2013, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Pea Shells (Pisum sativum), Journal of Chemistry, 2013,1-9.

MİKRODALGA IŞINIM YÖNTEMİNİN JEOTERMAL SUDA BOR GİDERİMİ ÜZERİNE UYGULAMASI

Mehmet Oğuzhan Şahin [1], Burcu Tan [2,*], Deniz Şanlıyüksel Yücel [3] & Tijen Ennil Bektaş [1]

[1] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
[2] Kimya Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
[3] Maden Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
burcu.tan88@gmail.com

Özet

Yerkabuğunun iç kısımlarında biriken ısı ulaşım yoluyla jeotermal akifer içerisindeki suya iletilir. Isınan su, kuyular vasıtasıyla veya doğal olarak yüzeye taşınır. Yeraltından yüzeye taşınan su, elektrik üretimi, konut ve sera ısıtması, termal tedavi ve turizm gibi amaçlar için kullanılır. Enerjisinden faydalanılan jeotermal su sonuç olarak atık suya dönüşür. Çevre kirliliğinin önlenmesi için özellikle kirletici kaynaklarda gerekli önlemler alınmalıdır. Bu yüzden çevreyi etkileyen atıkların miktar ve niteliklerinin iyi bilinmesi ve bu atıkların nasıl bertaraf edilebileceği konusunda araştırmalar yapılması gerekmektedir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde sulama suyu olarak kullanılabilen II. Sınıf sular için bor seviyesi 0,3-1 mg/L, içme suyu olarak kullanılabilen I. Kalite sınıf suda ise bor seviyesi 1 mg/L sınır değerler olarak verilmiştir. Bu çalışmada Çanakkale İline bağlı Tuzla Jeotermal alanındaki sular yüksek bor içeriği nedeniyle incelenmiştir. Çevreye olası olumsuz etkilerin önüne geçebilmek için borun, jeotermal akışkandan adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Yıllardır hayatımızda yer edinmiş mikrodalga ışınımının bor giderimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Problem Durumu

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan jeotermal enerji, Dünyada ve Türkiye'de önemli bir yer tutmaktadır. Ülkemizde birçok alanda jeotermal enerji kullanımı son 15 yıldır %60'ın üzerinde artmıştır (Verel, 2003). Bor (B), doğal suda çözünen elementlerden olup insanlar, hayvanlar ve çoğu bitkinin normal büyümesi için gerekli olan temel mikro besin elementlerinden biridir. Ancak eksiklik ve fazlalık arasındaki aralık çok dardır. Mikrobesleyici olarak sulama suyunda 0,5 mg/l'ye kadar bor bulunması gerekirken, bora karşı çok hassas bitkiler için zararlı olabilmektedir. En az etkilenen bitkiler için ise 4 mg/l' nin üstü zararlı olmaktadır. Bitkilere zararlı etkiyi verecek bor miktarı aynı zamanda toprak kalitesinden, drenaj kolaylığından ve iklimsel değişmelerden etkilenmektedir (Nadav, 1999). İçme suyundaki yüksek B seviyesi insanlar için toksik olabilir (Liu vd., 2009). B elementinin sudan uzaklaştırılması için kolay bir yöntem bulunmamaktadır. Çanakkale ilindeki Tuzla, Kestanbol, Çan, Karaılıca, Palamutoba, Alibeyçiftliği, Çeltik jeotermal akışkanlarının B konsantrasyonu Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2008) ve İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (2013)'te belirlenen limit değerden (1 mg/L) yüksektir (Karaca vd., 2013). Bu nedenle, toprakta ve yeraltı suyunda kirlenmeye sebep olduğu ifade edilmiştir.

Yöntem

Kimya alanında özellikle son 20 yıldır yapılan yoğun çalışmalar sonucunda, uluslararası alanda "mikrodalga kimyası" adıyla yeni bir bilimsel faaliyet ve çalışma alanı oluşmuş, yepyeni kimyasal sentezler gerçekleştirilmiş ve bu sentezlerde mikrodalga enerjisinin kullanılmasının zaman ve verim açısından üstünlükleri gözlenmiştir (Kuşlu, 2001).

Mikrodalgalar 10^8 ile 10^{10} Hz arasındaki alanda yer alan iyonize olmamış elektromagnetik dalgalardır. Diğer elektromagnetik dalgalar gibi ışık hızı ile yol alırlar ve ışık ışınları gibi yansır, kırılır ve absorbe edilirler. X ve gama ışınları gibi iyonize olan radyasyonlardan ayrılırlar. Bu yüzden mikrodalga radyasyonu insan sağlığı üzerinde zararlı bir etkiye sahip değildir (Turgut,2016; Thostenson and Chou, 1999).

Mikrodalga ışınım ile jeotermal sudan kireçtaşı ile bor giderim denemeleri yapılmıştır. 100 mL jeotermal suya 2,5g kireçtaşı ve 1,5 mL fosforik asit ilave edilerek, oluşan kalsiyumborat kristallerinin bozulmaması sağlanmıştır. Bu çözelti, farklı pH değerlerine ayarlanarak mikrodalga fırında düşük güçte 10 dakika tutulmuştur. Numuneler filtre kağıdından süzülmüş ve süzüntünün analizi yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Diğer aşamada, kireçtaşı miktarının bor giderimine etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için 100 mL jeotermal suya 2,5 g kireçtaşı ve 1,5 mL fosforik asit ilave edilmiştir. pH değeri 11'e ayarlandıktan sonra mikrodalga fırında düşük güçte 10 dakika tutulmuştur. Numuneler filtre kağıdından süzülmüş ve süzüntünün analizi yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 2'de vermiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Tablo 1. Farklı pH'larda mikrodalga ışınım deneyleri sonuçları

pH	C (mg/L)	% Giderim	pHson	İletkenlik (µS/cm)
5	10,3	0	4,4	124
8	10,3	0	4,3	128,2
10	2,8	72,8	7,2	115
11	1	90	7,75	115
13	1,1	89,3	11,2	113

Tablo 2. Kireçtaşının miktarının B giderimine etkisi

Adsorban dozu(g)	C (mg/L)	% Giderim	pHson	İletkenlik (µS/cm)
0,5	10,3	0	2,45	131
1	10,3	0	2,51	124,6
1,5	9,5	7,8	3,07	129,4
2	6,6	35,9	4,07	123
2,5	1	90	7,75	115

Yıllardır kullanılmakta olan mikrodalga ışınımı hayatımızda daha çok yer kaplamakla birlikte, bu alanda yeni olarak bor giderimi için mikrodalga ışınımın etkisinin olup olmayacağı deneyler yapılarak araştırılmıştır. Bu çalışmada, yüksek bor içeriğine sahip Tuzla jeotermal kaynağından alınan örnek üzerinde bor giderimi için mikrodalga ışınım yöntemi kullanılmıştır. En iyi sonuç, 100 ml jeotermal suda 2,5 g kireçtaşı, 1,5 ml fosforik asitin olduğu, pH değerinin 11 olduğu ve jeotermal suyun mikrodalgada 10 dakika tutulmasıyla elde edilmiştir. Bu koşullarda bor giderimi %90'a ulaşmıştır. Mikrodalga ışınımı bu alan için literatürde az yer kapsamakla beraber son zamanlarda deneysel olarak uygulanmaya başladığı için cazip hal almıştır.

Mikrodalga tekniği yıllar içinde geliştirilmiş ve birçok uygulamada uzun süredir kullanılmaktadır. Mikrodalga radyasyonu, homojen ısıtma, hızlı başlatma-durdurma ve malzeme seçici ısıtma gibi birçok avantaj sunar. Sadece gıda hazırlama ve elektrik iletişim endüstrilerinde olmayıp aynı zamanda uçucu külün geri dönüşümü, kimyasal oksijen ihtiyacının ölçülmesi gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır (Tsai ve Lo, 2011).

B elementinin, metal hidroksit ile mineralizayonu, konsantre atık su için etkilidir. Fosforik asit ilavesi, kalsiyum hidroksit ve borik asitten oluşan çözeltilerin yeniden çözünmesini önleyebilir. Ayrıca çökeltiler geri kazanılabilir ve B endüstrileri için hammadde olarak kullanılabilir. Ancak bu teknik ile uzun bir reaksiyon süresi ve ısıtma için çok fazla enerji gerektirir ve mikrodalga tekniği bu iki dezavantajla başa çıkmak için daha iyi bir alternatif olabilir (Tsai ve Lo, 2011).

Dünyada artan nüfus ve daha çok enerji ihtiyacı duyulmasıyla beraber çok daha önem kazanan şeylerden biri yenilenebilir enerjilerden faydalanma oranını arttırma, diğeri de çevreyi koruma konusudur. Bu çalışmamızdan beklentimiz, yenilenebilir enerji konusunda jeotermal enerjiyi kapsamakla beraber jeotermal akışkandan mikrodalga ışınım yöntemi ile B gidererek, bu işlemler sonucunda çevreye verilecek zararı azaltabilmek ve bu suyu zararsız bir şekilde kullanabilmektir.

Anahtar Kelimeler: bor, jeotermal su, giderim, mikrodalga ışınım

Kaynakça

Anonim, 2004, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31 Aralık 2004, sayı: 25687.

Bektaş, T.E., (2019/2), Mikrodalga ışınım Yönteminin Su Kirliliği Üzerine Uygulamaları, Mühendislik Bilimlerinde Akademik Çalışmalar, IVPE, ISBN 978-9940-540-92-0

DPT (2008). Dokuzuncu Kalkınma Planı Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Bor-Soda Külü-Krom Kimyasalları Çalışma Grubu Raporu. Ankara. Yayın No: DPT: 2776-ÖİK: 705, ISBN 978-975 – 19 – 4353-8.

ETİ Maden, Bor Sektör Raporu, Eti Maden İşlemeleri Genel Müdürlüğü, Mayıs 2013.

Karaca Z., Şanlıyüksel Yücel, D., Yücel, M. A., Kamacı, C., Çetiner Z. S. (2013). Çanakkale ili (Biga Yarımadası) Jeotermal Kaynakları ve Özelliklerinin Belirlenmesi, Biga Yarımadası Jeotermal Bilgi Sistemi. Güney Marmara Kalkınma Ajansı Raporu 57 s.

Kuşlu, S., (2001). Mikrodalga Enerjisinin Kimyasal Reaksiyonlar Üzerine Olan Etkilerinin Araştırılması: Pirit Mineralinin Çözeltilerinde Mikrodalga Enerjisi İle Çözündürülmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü.

Liu, H., Qing, B., Ye, X., Li, Q., Lee, K., ve Wu, Z. (2009). "Boron adsorption by composite magnetic particles". Chemical Engineering Journal, 151(1-3), s. 235–240. doi:10.1016/j.cej.2009.03.001.

Nadav, N., 1999, Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion Exchange resin, Desalination, 124, 131-135.

Turgut, T. (2016). "Süt ve Ürünlerinde Mikrodalga Uygulamaları", Akademik Gıda, 14(4), 451-457.

Thostenson, E.T, Chou, T.W. (1999). "Microwave processing: Fundamentals and applications" .Composites Part A, 30, 1055–1071.

Tsai, H. C., Lo, S. L. (2011). "Boron removal and recovery from concentrated wastewater using a microwave hydrothermal method". Journal of Hazardous Materials, 186(2-3), s. 1431–1437. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.010.

Verel, A. R. (2003). "Jeotermal enerjinin tanıtımı ve kullanımı". Elektrik Mühendisliği Dergisi, 418, Ankara, s. 58.

ÇİNKO EKSTRAKSİYON ATIKLARINDAN PİGMENT (KROKOİD) ÜRETİMİ

Cansu Yayla*, İrem Orhan & Hasan Arslanoğlu

Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
cansu.yayla41@gmail.com

Özet

Çinko üretim tesislerinde açığa çıkan ve içerdiği metaller nedeniyle tehlikeli atık sınıfına giren katı haldeki liç artıklarının çevre ve insan sağlığına zarar vermeden ekonomik olarak değerlendirilmesi atık yönetimi açısından önemlidir. Bu artıkların bertarafı çoğu zaman özel teknikler ve teknolojiler gerektirmekle birlikte bu teknolojilerin pahalılığı ve yasal yaptırımların bazı durumlarda eksik kalması nedeniyle tehlikeli atıklar depolama alanlarına ya da çevreye bırakılmaktadır. Bu artıkların değerlendirilerek endüstriye kazandırılması ekonomik ve çevre açısından önem arz etmektedir.

Geleneksel seramik malzemelerin renklendirilmesinde kullanılan pigmentlerin üretimi zor ve pahallıdır, ayrıca ülkemizde bu pigmnetlerin temini ithalat yoluyla sağlanmaktadır. Dışa bağımlığı ve üretim maliyetini azaltmak için altenatif yolların geliştirilmesi önemlidir.

Atık kullanılarak gerçekleştirilecek liç deneyleri ile çinko kazanımı için optimum liç parametreleri belirlenmiş; elde edilen süzüntülerdeki metal analizleri atomik absorbsiyon spektroskopisi ile yapılmış; liç sonrasında atık yapısında majör miktarda bulunan demir ve kurşunun çözünürlükleri de incelenmiştir. Organik asitler kullanılarak liç sisteminde çözünme kinetiği heterojen reaksiyon kinetik modelleri dikkate alınarak incelenmiş ve tepkimenin hangi kinetik model tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir. Optimum şartlarda gerçekleştirilecek liç deneyleri sonrasındaki katı bakiye, kurşun kromat (krokoid, $PbCrO_4$) elde etmek için asidik, bazik ve nötral ortamda sentetik Cr (VI) çözeltisiyle kimyasal olarak etkileştirilmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir. Elde edilen kurşun kromat (krokoid, $PbCrO_4$) için karakterizasyonları yapılmıştır.

Problem Durumu

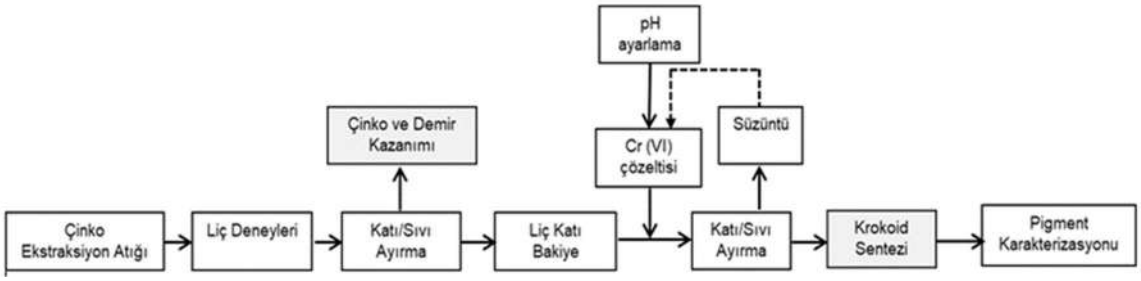
Liç prosesleri neticesinde cevher/atık yapısındaki değerli metallerin ekstraksiyonu ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar bulunmaktadır ancak ekstraksiyon sonucu geride kalan katı bakiye aynı zamanda yeni bir atık problemini de gündeme getirmektedir. Fabrika sahasında depolama alanlarında biriktilen atıklar çok fazla yer kaplamakla birlikte çevre ve insan sağlığı için ciddi riskler oluşturmaktadır. Projemizde hem bu atık sorunlarına çözüm bulmak hem de ekonomik olarak değerlendirmek hedeflenmiştir.

Tehlikeli atık sınıfında yer alan endüstriyel atıktan nihai ürün olarak ticari değeri olan pigment üretiminin gerçekleştirilmesi projenin hedefini oluşturmaktadır. Seramik malzemelerin renklendirilmesinde doğal hammaddeler, metal oksitler veya birden fazla metal oksit içeren özel olarak

hazırlanmış inorganik sentetik pigmentler kullanılmaktadır. Bu pigmentlerin üretiminde genellikle saf metal oksitler veya metal oksit içeren hammaddeler tercih edilmekte ve bu durum pigment maliyetini arttırmaktadır. Bu nedenle, pigment maliyetini azaltmak için son yıllarda alternatif hammadde kullanımına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Saf oksitlere kıyasla limonit ve kromit cevherleri gibi daha ucuz doğal hammaddeler veya değerli metalleri içeren bakır cürufu flotasyon atıkları, dökümhane atıkları, endüstriyel atıklarla çeşitli pigmentler üretilmiş ve bunların seramik sır ve bünyelerinde renk performansları incelenmiştir. Yapılan araştırmalar, üretilen pigmentlerin renk özelliklerinin ticari pigmentlerin özelliklerine oldukça benzer olduğunu ve ticari pigmentlere göre daha düşük maliyetle üretilebileceğini göstermektedir. Bu projede, pigment üretimi için endüstriyel atığın kullanılması ve bununle beraber liç işleminden sonra kurşun içeriği bakımından zengin liç katı bakiyesinin Cr (VI) çözeltisiyle tepkimesi neticesinde nihai ürünün elde edilecek olması projenin farklılığını ortaya koymaktadır.

Projemizde endüstriyel atığın liç işlemi çeşitli organik asitler varlığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan ekstraksiyon çözeltisinden metaller alındıktan sonra geride kalan çözeltinin biyoarıtım potansiyelinin organik asit kullanımından dolayı daha kolay olması öngörülmektedir. Ülkemizde bu atıkların değerlendirilemediği ve çoğunlukla kısmi bir arıtmayla veya hiç arıtılmadan çevreye salındığı düşünüldüğünde proje önem kazanmış olur.

Yöntem



ÇİNKOM tesisinden yaklaşık 40 kg olarak numune alma ilkelerine bağlı olarak temin edilen çinko ekstraksiyon atığı, numunelerin topaklanmış olması nedeniyle bilyalı değirmende öğütüldükten sonra farklı elek açıklıklarındaki eleklerde fraksiyonlara ayrıldı. Ardından numune bünyesindeki nemi uzaklaştırmak için numune 80°C sıcaklığındaki etüvde bir gün kurutuldu. Bu işlem sonucunda oluşan toplaklanmalardan dolayı tekrar öğütülerek hava almayacak şekilde muhafaza edildi.

Atık bünyesindeki çinkonun ekstraksiyonu için liç deneylerinde; organik asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık, temas süresi gibi proses parametreler belirlendi. Deneyler tarafımızdan hazırlanan 1 M'lık oksalik asit, sitrik asit, formik asit ve tartarik asit çözeltilerinin başlangıç pH ölçümleri yapıldıktan sonra çözeltilerden 100 mL alınarak uygun miktarda 10 gram'lık numuneler ilave edilerek 24 saaatlik süre ve oda koşullarındaki sıcaklıklarda birbirine paralel olacak şekilde ikişer deney gerçekleştirildi. Her bir işlem sonunda karışımlar süzgeç kağıdından süzüldü.

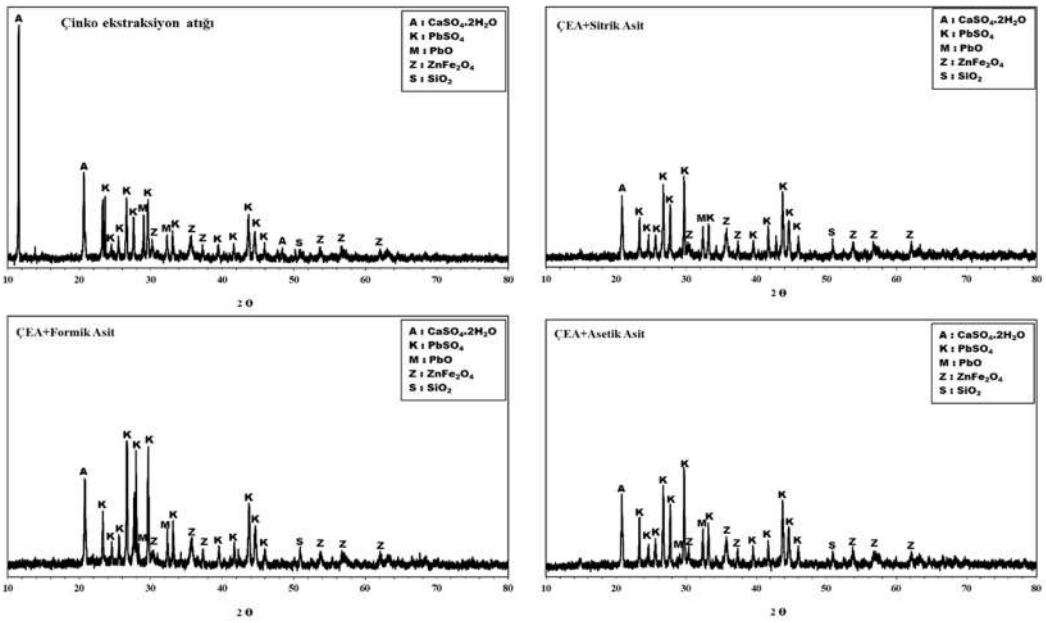
Liç işlemi sonrası geride kalan katı bakiyenin farklı konsantrasyonlardaki sentetik Cr (VI) çözeltileriyle etkileşmesiyle oluşan karışımlar süzgeç kağıdından süzülerek ticari değeri olan kurşun kromat (krokoid, $PbCrO_4$) pigmenti elde edildi.

Bu çalışmanın yürütülmesinde gerekli sarf malzemeleri ve bazı temel kimyasal maddeler, TÜBİTAK 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Desteği Programının desteklediği 1919B012108899 nolu projesi çerçevesinde sağlanmıştır.

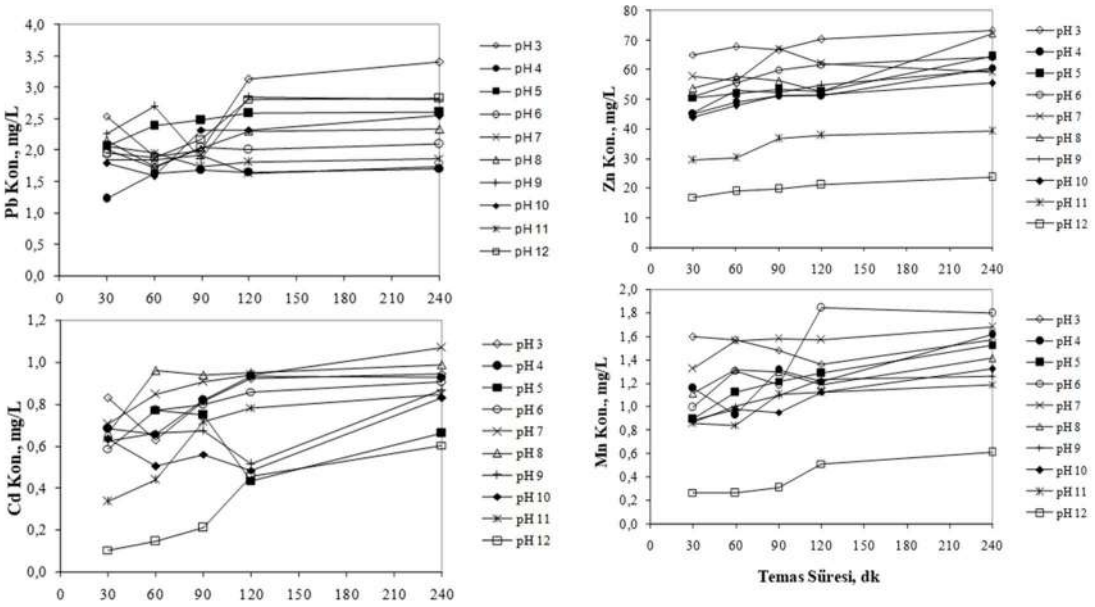
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Deneysel sonuçlar:

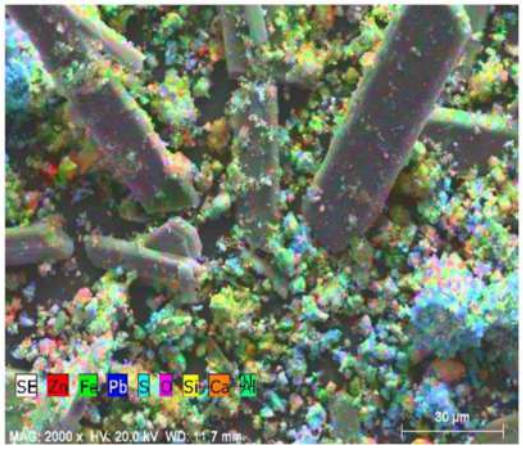
1. Ana bileşenlerden kurşunun Anglesit [$PbSO_4$] ve Massicot [PbO], çinkonun Franklinite [$ZnFe_2O_4$], Kalsiyumun Jips [$CaSO_4.2H_2O$], Demirin Maghemit [Fe_2O_3] ve Hercinit [Al_2FeO_4] ve Silisin Kuartz [SiO_2] kristal yapısında bulunduğu belirlenmiştir.



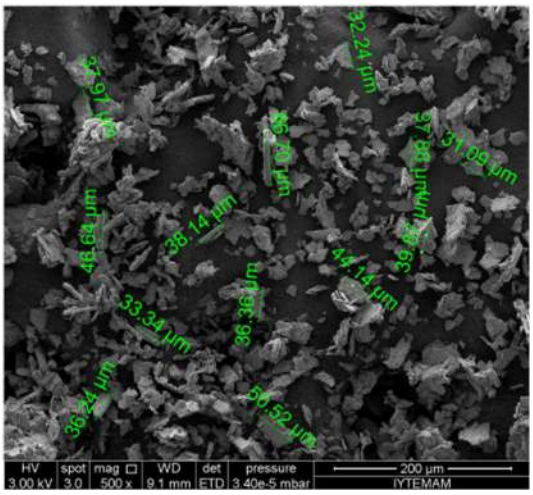
2. Çinko ekstraksiyon atığından temas süresi ve liçatın pH'sına bağlı olarak farklı konsantrasyonlarda Pb^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} ve Cd^{2+} çözünmüştür. Maksimum metal iyon konsantrasyonları pH'sı 3 olan liç çözeltilerinde tespit edilmiştir. Temas süresine bağlı olarak metal iyon konsantrasyonlarında kısmen artış olduğu ancak metal liçinin esas olarak çözelti pH'sı ile kontrol edildiği tespit edilmiştir.



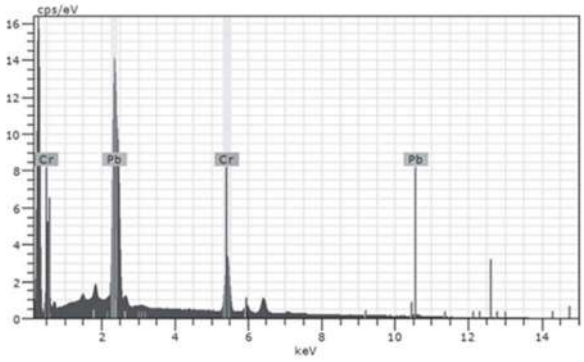
3. Çinko ekstraksiyon atığının SEM görüntüsü:



4. Elde edilen krokoidin SEM görüntüsü:



5. Elde edilen krokoidin EDX değerlendirmesi:



Bu projede çinko ekstraksiyon veriminin organik asit varlığında gerçekleştirilmesi ve optimum deney şartlarının belirlenmesidir. Ayrıca ekstraksiyon çözeltisinden metaller alındıktan sonra geriye kalan çözeltinin biyo-arıtım potansiyelinin organik asit kullanımından dolayı daha kolay olması öngörülmektedir. Ülkemizde bu atıkların değerlendirilemediği ve çoğunlukla kısmi bir arıtmayla veya hiç arıtılmadan çevreye salındığı düşünüldüğünde proje bu yönüyle de özgün değere sahiptir.

Çinko ekstraksiyon tesisinin atık depolama sorununun çözümüne katkı sunmaya yönelik bir bakış açısı ile organik asitler varlığında liç işlemiyle endüstriyel atıklardan değerli metallerin kazanımını sağlama, katı bakiyenin değerlendirilerek seramik malzemelerde kullanılabilecek nitelikte pigment geliştirerek ekonomik ve çevre açısından fayda sağlamaktır.

Günümüzde, çeşitli endüstriyel atıklardan değerli metallerin yüksek oranda ekstraksiyonuna yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Projenin özgün değerlerinden biri, literatürde kuvvetli/inorganik asitlerle yapılan çalışmalardan farklı olarak bu projede çinko ekstraksiyon veriminin organik asit varlığında gerçekleştirilmesi ve optimum deney şartlarının belirlenmesidir. Ayrıca ekstraksiyon çözeltisinden metaller alındıktan sonra geriye kalan çözeltinin biyoarıtım potansiyelinin organik asit kullanımından dolayı daha kolay olması öngörülmektedir. Ülkemizde bu atıkların değerlendirilemediği ve çoğunlukla kısmi bir arıtmayla veya hiç arıtılmadan çevreye salındığı düşünüldüğünde proje bu yönüyle de özgün değere sahiptir.

Endüstriyel atıkların değerlendirilmesi amacıyla yapılan liç çalışmalarında geride kalan katı bakiye yeni bir atık problemine sebebiyet vermekte ve bu atığın değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda, kurşun içeriği zengin katı bakiyeden ticari değeri olan pigment eldesine yönelik sistematik deneylerin gerçekleştirilmesi, elde edilecek ürün ile ticari pigment özelliklerinin karşılaştırılması yönüyle bu çalışma literatürdeki ilk örnekleri arasında yer alacaktır.

Çinko ekstraksiyon tesisinin atık depolama sorununun çözümüne katkı sunmaya yönelik bir bakış açısı ile organik asitler varlığında liç işlemiyle endüstriyel atıklardan değerli metallerin kazanımını sağlama, katı bakiyenin değerlendirilerek seramik malzemelerde kullanılabilecek nitelikte pigment geliştirerek ekonomik ve çevre açısından fayda sağlamaktır.

Anahtar Kelimeler: Çinko ekstraksiyon artığı, kurşun kromat, krokoid, pigment, liç.

Kaynakça

E. Güler, 2008, Çinko Tesisi Liç Artıklarından Metal Kazanım Yöntemlerinin Araştırılması, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı.

McGraw-Hill, 1987, Encylopedia of Science and Technology, McGraw-Hill Co., Vol.7-14, New York.

Altundoğan, H. S., Tümen, F, Metal Recovery From Copper Converter Slag By Roasting With Ferric Sulphate, Hydrometallurgy, 44, 261-267, (1997).

Altundoğan, H.S., Erdem, M., Orhan, R., Tümen, F., 1998, Heavy Metal Pollution Potential of Zinc Leach Residues Discarded İn Çinkur Plant, Doğa Tr. J. Eng. And Environ. Sci. 22:167-177.

S. Mugnainia , A. Bagnolib , P. Bensic , F. Droghinia , A. Scalaa , G. Guasparria. Thirteenth Century Wall Paintings Under The Siena Cathedral (Italy). Mineralogical And Petrografic Study Of Metarials, Painting Techniques And State Of Conversation. 2006

Özverdi, A., Erdem, M. 2010. "Environmental risk assessment and stabilization/solidification of zinc extraction residue: I. Environmental risk assessment", Hydrometallurgy, 100: 103-109

Günaydın, F., Özer, A., Altundoğan, H.S., Erdem, M., Tümen,F. 1999. "The Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Zinc Extraction Residue", Environmental Technology, 20,405- 411.

Kim, T-H., Senanayake,, G., Kang, J-G., Sohn, J-S., Rhee, K-I., Lee, S-W., Shin ,S-M. 2009. "Reductive acid leaching of spent zinc-carbon batteries and oxidative precipitation of Mn-Zn ferrite nanoparticles", Hydrometallurgy, 96, 154-158.

ATIK LASTİK VE TAŞ KÖMÜRÜNÜN BİRLİKTE PİROLİZİ

Eylem Pehlivan [1,*] & Enez Alan [2]

[1] Kimya Mühendisliği Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Enmed Gloves Medical A.Ş.
eylem.onal@bilecik.edu.tr

Özet

Bu çalışmada Zonguldak Kömür İşletmelerinden alınan taş kömürü (TK) ile bir lastik fabrikasından alınan atık lastik (AL) karışımlarının birlikte piroliz işlemlerine tabi tutularak yüksek verimde sıvı ürün elde edilmesi amaçlanmıştır. Piroliz deneyleri sabit yataklı borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Birinci bölümde sıcaklığın etkisi incelenmiştir. 400, 500, 600, 700°C piroliz sıcaklıklarında; atık lastik, taş kömürü ve %50 taş kömürü içeren karışım, 100 °C /dk ısıtma hızı ve 100 cm3/dk sürükleyici gaz (N2) kullanılarak piroliz deneyleri gerçekleştirildi. İkinci aşamada deneyler; piroliz ürün verimlerine karışım oranının etkisini belirlemek için %0, 5 ,10 ,15, 25, 50,75 ve 100 taş kömürü oranlarında, 600°C optimum piroliz sıcaklığında yapılmıştır. Birlikte piroliz işlemi sırasında elde edilen ürün verimlerinde sinerjik etki incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin bileşimi GC-MS, FT-IR sütun kromatografisi gibi spektroskopik tekniklerle araştırılmıştır.Birlikte pirolizden elde edilen veriler, atık lastik ve taş kömürünün yalnız başına pirolizinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Atık lastik ve kömür karışımlarının birlikte pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerin miktarında ve kalitesindeki iyileşme tespit edilmiştir.

Problem Durumu

Bir ulusun yaşam kalitesi ve standartları, o ulusun kişi başına düşen enerji tüketimine bağlıdır. Ulusların enerji krizlerini yönetmek için alternatif ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına ihtiyaçları vardır.her yıl dünyada yaklaşık olarak 10 milyon tondan daha fazla atık lastik oluşmaktadır. Yasal mevzuatlara rağmen ülkemizdeki atık lastiklerin çoğunluğu, gelişmiş ülkeler de dahil olmak üzere, diğer ülkelerde de bir kısmı doğaya doğrudan verilmektedir. Bu işlem ile atık lastikler çevre için ciddi tehditler oluşturmakta ve bu lastiklerin atık yönetiminin gerçekleştirilmesi gerekmektedir Biyolojik olarak bozunamayan ömrünü tamamlamış lastik atıklarının kontrolü ve yönetimi modern toplumlarda özellikle gelişmekte olan ülkeler için büyüyen bir tehlike olmaktadır. Maalesef, bu atık parça lastiklerinin çoğu basit bir şekilde açık alanlara boşaltılmaktadır. Bu şekilde bu lastiklerin boşaltılması, yüksek derecede toksik gaz emisyonlarına sebep olabilir veya yağmur suları vasıtasıyla böcek ve hastalık yapıcı sivrisinekler için ideal bir ortam oluşturur. Lastiklerin yakılması sonucunda atmosfere büyük miktarda zararlı bileşik verilmektedir. Bu bileşikler içerisinde karbon siyahı, uçucu organik bileşikler, kükürt ve azot oksitleri, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), nitrosaminler ve uçucu partiküller bulunmaktadır. Fenoller, PAH'lar, çinko ve demir içeren bileşikler ise, yeraltı sularına ve nehirlere sızabilirler. Günümüzde atık lastiklerin piroliz ve hidrojenlenme gibi farklı kimyasal yollarla değerli kimyasal ürünlere dönüştürülmesi işlemlerine ağırlık verilmeye başlanmıştır. Özellikle atık lastikler veya benzeri polimer yapıların kömürle birlikte işlenmesi büyük önem kazanmaktadır. Lastiğin

polimerik aromatik yapısı kömüre benzemektedir. Bu nedenle, kömürün piroliz ile fraksiyonlarına ayrılması sırasında uygulanan prosesler atık lastikler için de kullanılabilir. Bu şekilde atık lastikler, kimyasal yapıları, kolayca temin edilebilmeleri ve ucuz olmaları nedeniyle hem iyi bir hammadde olabilir hem de oluşturdukları çevre sorunlarına bir çözüm getirebilir. Kömürün fraksiyonel ayırma işlemi sırasında ortamda polimerik bir maddenin bulunması kömürün dönüşüm oranını arttırmaktadır. Yapılan çalışmalar kömür–polimer esaslı madde karışımlarının birlikte sıvılaştırılmasından ele geçen sıvı ve gaz ürün verimlerinin, sadece kömürün veya sadece polimerik maddenin ayrıştırılmasından elde edilen dönüşümlerden daha fazla olabileceğini göstermiştir [1-7].

Yöntem

Ülkemizin önemli taş kömürü yataklarının birinden alınan taş kömürü numunesi ile atık lastik karışımlarının piroliz işlemine tabi tutularak yüksek verim ve kalitede sıvı ürün edilmesi amaçlanmıştır. Hammadde kaynağı olarak atık lastik ve taş kömürü kullanılacaktır. Atık lastik örnekleri üniversitemizin de bulunduğu Bilecik ilinde yer alan bir lastik kauçuk fabrikasından temin edilmiştir. Diğer hammadde taş kömürü Zonguldak havzasından Türkiye Kömür İşletmelerinden (TİK) alınmıştır. Özellikleri belirlenen hammadde örneklerine farklı koşullar da sabit yataklı reaktörde piroliz işlemi uygulanmıştır. Hammaddelerin tek başlarına ve birlikte pirolizinde 2,5 cm iç çapında, 90 cm boyunda paslanmaz çelikten yapılmış bir borusal reaktör kullanılmıştır Deneyler süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla, borusal reaktörün ortasında bulunan ısıl-çift (thermocouple) ile yatağın hemen üstünden sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Isıl çiftten alınan sıcaklık ölçüm değerleri denetleme panelinde bulunan sayısal gösterge ile izlenecektir. Deneye başlamadan önce sürükleyici gaz akış hızı rotametre ile ayarlanmıştır. Daha sonra kontrol panelinden istenilen sıcaklık, ısıtma hızı ve deney süresi ayarlanmıştır. [6]. Pirolizin sonunda elde edilen katranlar elementel FTIR analizi, sütun kromatografisi ve GC-MS analiz yöntemleri ile analiz edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Kömür atık lastik karışımı içindeki atık lastik miktarının artmasıyla kömürün tek başına pirolizinden elde edilen oldukça düşük sıvı ürün miktarlarında artış elde etmeyi planlıyoruz. Bunu sebebini atık lastiğin muhtemelen hidrojen kaynağı gibi görev yaparak taş kömürünün bozunmasıyla oluşan radikalleri doyurarak ve bu radikallerin birbiriyle birleşerek artık kok yapısında büyük mol kütleli katı ürünlere dönüşümünü engelleyeceği olarak açıklayabiliriz. Sonuç olarak taş kömürünün atık lastik ile birlikte pirolize tabi tutulması, özellikle sıvı ürün veriminin artmasını sağlarsa, bu durum sinerjik etki ile de desteklenmiş olacaktır. Bu sinerjik etki sadece sıvı ürün miktarındaki artış olarak değil bu karışımdan elde edilen sıvı ürünün yüksek oranda değerli ürünleri de içermesi olarak düşünülmektedir.

Yapılan bir çalışmada birlikte piroliz sıcaklığı, karışımdaki hurda lastik ve palmiye kabuğunun farklı oranlarının etkileri; sıvı ürün ve onun yan ürünlerinin miktarı ve kalitesindeki iyileştirmeleri belirleyebilmek için çalışılmıştır. İncelenen parametreler optimize edilmiştir. Sıvı ürünün kalitesinde ve miktarında iyileşmeler gözlenmiştir. 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 palmiye kabuğu ve atık lastik oranlarında çalışılmıştır. Deneyler sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiş. Çalışma ikiye bölünmüştür. İlk deneyler 500°C optimum piroliz sıcaklığında ve 60 dk reaksiyon süresinde gerçekleştirildi. İkinci

aşamada; ilk aşamadaki koşullarda deneyler gerçekleştirildi sonrasında yüksek ısıtma hızında sıcaklık 800°C' ye arttırıldı. Sıcaklık 800°C'ye ulaştıktan sonra yaklaşık 45 dk. beklendi. Optimum koşullardan sonra sıcaklık arttırıldığı zaman ve karışımdaki atık lastik oranı arttırıldığı zaman sıvı ve gaz ürün verimlerinde artış olduğu gözlendi. Her iki aşamada elde edilen piroliz sıvısının içerdiği fazlar, sıvı ürün ve yan ürünlerinin karakteristikleri yakıt özelliklerini anlamak için değişik metotlar ile analiz edildi [8].

Günümüzde biyo-yakıt üretim teknolojileri önem kazanmaktadır. Hem taş kömüründen daha yüksek verimde daha kaliteli ürünlerin elde edilebilecek olması hem de atık lastiklerin oluşturduğu çevre kirliliğinin önlenecek olması çalışmanın önemini arttırmaktadır. Bu amaçla yapılacak olan bu çalışmamızda önemli bir çevre sorunu oluşturan atık lastik ve önemli bir enerji kaynağı olan taş kömüründen üretilecek sıvı ürünün, çevreye zararlı emisyonların en aza indirildiği veya tamamen olmadığı petrolden üretilen dizel yakıta eşdeğer ve faydalı kimyasallara alternatif oluşturabileceği araştırılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Birlikte piroliz, atık lastik, taş kömürü, sinerjik etki

Kaynakça

1. Yakaboylu O.,Türkiye Atık Lastik Yönetimi ve Atık Lastik Pirolizi Model Tesisi İçin Yapılabilirlik Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,2010.

2. Ekinci, E. ve Okutan, H., Piroliz düşük sıcaklık karbonizasyonu, Kömür, Kural, O.(ed.), İstanbul,1991.

3. Şenatalar, E. Kömürlerin sıvılaştırılması, Kömür, Kural, O. (ed.), İstanbul, 1991.

4. Altun, N.E., Hiçyılmaz, C. and Kök, M.V., Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite. Journal. Analytical Applied Pyrolysis, Vol. 67, pp.369-379, 2003.

5. Tang, Y. and Curtis C.W., Thermal and catalytic coprocessing of waste tires with coal, Fuel Process Tehnolgy., Vol. 46, pp. 95,1996.

6. Pehlivan E, Özbay N., Evaluation of Bio oils produced from pomegranate pulp catalytic pyrolysis,8th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-8) ,2016.

7. Absina, F. ,Daud, W., Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis, Energy Conversion and Management, Vol.76, pp 1073-1082, 2013.

8. Acar, P., Sinağ, A., Misirlioğlu, Z. ve Canel, M., The pyrolysis of scrap tire with lignite ,Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 34, pp.287-295 2011.

PEI İLE KAPLANMIŞ ALÜMİNA EMİCİLER İLE CO_2 YAKALAMA

Simge Kostik [1,*], Başar Çağlar [2], Furkan Turgut [3] & Barış Erdoğan [3]

[1] Kimya Mühendisliği İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
[2] Enerji Sistemleri Mühendisliği İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
[3] Kimya Mühendisliği Logos Kimya Teknolojileri Ltd. Şti.
simgekostik@gmail.com

Özet

Doğrudan Hava Yakalama (DAC), hem dağıtılmış hem de noktasal kaynaklar tarafından neden olan sera gazı emisyonlarını azaltmanın bir yolu olarak potansiyel göstermiştir. Katı emiciler, kinetiği daha hızlı olmaları ve buharlaşmaya bağlı uçucu ve ısı kayıplarından muzdarip olmamaları nedeniyle DAC'de sıvı emicilerden daha etkili bulunmuştur. Bu çalışmada, katı emici malzeme olarak alumina destekli polietilenimin (PEI) CO_2 yakalama performansı, farklı koşullar altında (PEI yüklemesi, akış hızı ve adsorpsiyon sıcaklıkları) incelenmiştir. Emicilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyonu ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Emicilerin CO_2 yakalama performansı, siklik davranış (adsorpsiyon-desorpsiyon) ile farklı CO_2 konsantrasyonları altında incelenmiştir. Ayrıca, sonuçlar, polietilen glikolün (PGE) 1:2 g PEG/g PEI ağırlık oranında bir yüzey aktif madde olarak kullanıldığı durumla karşılaştırılmıştır. Alumina destekli PEI emicilerin yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesi ve stabilitesinin olduğu ve CO_2 yakalama kapasitesinde %10-%15 artışa yol açan yüzey aktif maddeler kullanılarak iyileştirilebileceği bulunmuştur. Bu nedenle, CO_2 yakalama için umut verici bir malzeme olarak değerlendirilmektedir.

Problem Durumu

Karbon yakalama ve depolama (CCS), gezegenimiz için varoluşsal bir tehdit oluşturan iklim değişikliğiyle mücadelede önemlidir. Küresel gündemde uzun yıllardır yer almasına rağmen, ilerleme yavaş, yetersiz ve düzensiz olmuştur. Antropojenik CO_2 emisyonları fosil yakıtlara olan bağımlılığımızdan kaynaklanmakta ve 2018 yılında toplam sera gazı emisyonunun %68'ini oluşturmaktadır. Bu ölçekte CO_2 yakalamak için şu anda mevcut olmayan kaynaklar ve teknolojiler gerekmektedir. CO_2 yakalama, çeşitli hacim, kompozisyon, konum, tür ve endüstri veya sektöre göre değişen çeşitli emisyon kaynakları tarafından karmaşıklaştırılan, enerji açısından yoğun ve maliyetli bir işlemdir. Ancak, kaynakların çeşitliliği, farklı kaynaklara özgü CCS teknolojileri, malzemeleri ve işlemlerinin geliştirilmesini vurgulayan çok yönlü bir stratejiye ihtiyacı ortaya koymaktadır. Alumina destekli PEI emiciler, literatüre dayanarak DAC için yüksek performans göstermiştir. Ancak, CO_2 adsorpsiyon kapasitesi üzerinde farklı adsorpsiyon sıcaklıkları, akış hızları ve PGE gibi yüzey aktif maddelerin ilavesi gibi farklı koşullar altında değerlendirilmemiştir. Buna ilave olarak, PEI ile kaplanmış alümina için literatürde bulunan karakterizasyon verileri oldukça kısıtlıdır.

Yöntem

PEI ile yüklenmiş alumina adsorbanlar emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. CO_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları, bir TCD dedektörü ve bir U-şekilli adsorban yatağı ile donatılmış olan kimyasal adsorpsiyon analiz cihazı kullanılarak, %1 oranında CO_2 konsantrasyonuyla yapılmıştır. Adsorbanların amin yüklemesi elemental analiz kullanılarak belirlenmiştir. Adsorbanların yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. CO_2, H_2O ve PEI'nin desorpsiyon ve ayrışma sıcaklıklarını N_2 ortamında belirlemek için termal gravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. Yüzey morfolojisini incelemek için SEM-EDX analizi, FEI QUANTA 250 FEG analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere ek olarak yüzey morfolojisi ile amin verimi ve CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılabilmesi için FTIR ve XRD analizleri de yapılacaktır. Adsorbanların sentezleri sırasında gerçekleştirilen karıştırma ve kurutma işlemlerinde değişiklikler yapılarak deneyler tekrarlanacaktır. Aynı prosedür, yüzey aktif maddenin CO_2 adsorpsiyon kapasitesi üzerinde nasıl bir etkisinin olduğunun anlaşılması için 1:2 oranında PEG-PEI kullanılarak tekrarlanacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yenileme sıcaklığı, gama alümina üzerindeki PEI'nin bozunmaya başlaması nedeniyle 150 °C'den düşük olmalıdır. PEI ile ilgili ağırlık kaybı beklenen ağırlık kaybından daha az olan yaklaşık %30'dur. Su ve CO_2 çıkarma ile PEI bozunması arasında net bir ayrım olmadığından, TGA analiziyle PEI yükleme miktarını belirlemek zordur. Bu nedenle, PEI yüklemesini adsorbentlerin azot içeriklerinden belirlemek için CHNS analizi uygulanmıştır. 20PEI, 35PEI ve 50PEI için gerçek PEI yüklemeleri sırasıyla %19.6, %27.5 ve %27.4'tür. Yüzey alanı ve gözenek hacmi, PEI yüklemesi ile önemli ölçüde azalmıştır. Azalma derecesi, benzer PEI yüklemelerine sahip PEI yüklü adsorbentlerle karşılaştırıldığında çok daha yüksektir. Bu, SEM-EDX analiziyle de kanıtlanmıştır. Yüzey bileşimi, %50 yüklemeyle alümina destekli PEI'de karbon ve azotun daha homojen bir dağılımını gösterirken, %20 ve %35 yükleme miktarları için aynı durum söz konusu değildir. Karbon ve azotun yüzey bileşimleri, toplam bileşime kıyasla neredeyse iki kat artmıştır. PEIM35, PEIM50, alümina ve PEIM20'nin CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 90.5, 63.1, 50.3 ve 26.2 mg CO_2/g adsorbent olmuştur. Sonuçlar, alüminanın %20 PEI yüklemesi ile olan adsorpsiyon kapasitesinden daha yüksek bir CO_2 yakalama kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. 15L/h'nin üzerindeki akış hızında gaz akış hızı o kadar hızlıdır ki, nispeten yavaş difüzyon süreçleri nedeniyle adsorpsiyon için yeterli zaman yoktur. Toplam adsorpsiyon kapasitesi, sıcaklığın 30 ila 40 °C arasında arttığında iki katına çıkmıştır, ancak 40 °C'nin üzerinde bir azalma eğilimi vardır. Bu, literatürde gözlemlenenin tersi olmuştur. Literatüre göre %50 PEI yüklemesinde CO_2 adsorpsiyon kapasitesi artmalıdır ve bu orandan sonraki yüklemelerde CO_2 adsorpsiyon kapasitesinde bir artış beklenmemektedir. Çalıima PEG'in yüzey aktif madde olarak eklenmesi ile tekrarlanacaktır ve bu ilavenin CO_2 adsorpsiyon kapasitesini %10-%15 oranında artırması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: PEI, PEG, Adsorpsiyon, CO_2 Yakalama, DAC, Alümina, Yüzey Aktif Madde

Kaynakça

Chen, C., Kim, J., & Ahn, W. S. (2014). CO2 capture by amine-functionalized nanoporous materials: A review. Korean Journal of Chemical Engineering 2014 31:11, 31(11), 1919–1934. https://doi.org/10.1007/S11814-014-0257-2

Goeppert, A., Zhang, H., Czaun, M., May, R. B., Prakash, G. K. S., Olah, G. A., & Narayanan, S. R. (2014). Easily regenerable solid adsorbents based on polyamines for carbon dioxide capture from the air. ChemSusChem, 7(5), 1386–1397. https://doi.org/10.1002/cssc.201301114

Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). A review of CO2 capture by absorption and adsorption. In Aerosol and Air Quality Research (Cilt 12, Sayı 5, s. 745–769). https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132

Chaikittisilp, W.; Kim, H.-J.; Jones, C. W. Mesoporous Alumina-Supported Amines as Potential Steam-Stable Adsorbents for Capturing CO2 from Simulated Flue Gas and Ambient Air. Energy & Fuels 2011, 25 (11), 5528–5537.

Sakwa-Novak, M. A.; Tan, S.; Jones, C. W. Role of Additives in Composite PEI/Oxide Co2 Adsorbents: Enhancement in the Amine Efficiency of Supported PEI by PEG in CO2 Capture from Simulated Ambient Air. ACS Applied Materials & Interfaces 2015, 7 (44), 24748–24759.

Wang, J.; Long, D.; Zhou, H.; Chen, Q.; Liu, X.; Ling, L. Surfactant Promoted Solid Amine Sorbents for CO2 Capture. Energy Environ. Sci. 2012, 5 (2), 5742–5749.

BOR VE KÜKÜRT EŞ KATKILI KARBON KUANTUM NOKTALARIN PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KATKI OLARAK KULLANIMI

Medine Aygar [1,*], Çisem Kırbıyık

Kurukavak [1], Mütahire Tok [1] & Tuğbahan Yılmaz [2]

[1] Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
[2] Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Elektrik ve Enerji Konya Teknik Üniversitesi
medineaygar7@gmail.com

Özet

Karbon kuantum noktaları (KKN) mükemmel foto-emisyon, suda çözünürlük, yüksek biyouyumluluk ve düşük toksisite ile donatılmış, sıfır boyutlu karbon bazlı nanoparçacıkların bir kategorisidir. KKN' lar kimyasal algılama, biyoalgılama, biyogörüntüleme, nanotıp, fotokataliz ve elektrokataliz alanlarında birçok uygulama bulmuştur [1]. Solvotermal yöntemle yüksek basınç ve sıcalık altında çözünürlüğü sağlanarak değişik yapıda birçok nanoparçacık sentezlenebilmektedir. Güneş enerjisinin önemli bir kullanımı, güneş enerjisinin güneş pilleri kullanılarak elektrik enerjisine dönüştürülmesi anlamına gelen fotovoltaik dönüşümüdür. Son yıllarda perovskit güneş hücreleri, ayarlanabilir bant boşlukları, geniş absorpsiyon spektrumları ve yüksek optik absorpsiyon katsayısı gibi elektronik ve optik özellikler açısından fotovoltaik teknolojiler arasında önemli gelişmeler göstermiştir [2-7]. Perovskite güneş pillerinin verimini artırmak için kükürt ve bor eş katkılı karbon noktaları (B,S-CQD'lerKKN) solvotermal yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenen KKN' lar perovskit güneş hücrelerinde yük taşıma özelliklerini ve dolayısıyla performanslarını iyileştirmek için yeni bir katkı maddesi olarak kullanılmıştır. S,P-KKN'ların yapısal, optik ve yüzey özellikleri üzerindeki etkisini aydınlatmak için ince filmler ve güneş hücreleri uygun tekniklerle karakterize edilmiştir.

Problem Durumu

Karbon kuantum noktaları (KKN) nano yapılı olmalarından dolayı önemli optik, yapısal, elektriksel ve manyetik özellikler gösterirler. Sensörler, atık su arıtımı, fotokataliz uygulamaları, yenilenebilir enerji alanı, akıllı ilaç salınımı ve tıbbi görüntüleme gibi medikal alanlar da dahil olmak üzere kadar pek çok alanda kullanılabilen mükemmel nano malzemelerdir. Başlangıç malzemesine ve sentez yöntemine bağlı olarak, KKN' lar kontrol edilebilir boyut, optik ve elektriksel özellikler gibi mükemmel özellikler gösterir. Son zamanlarda, mükemmel fotolüminesans (PL) özelliklerinden dolayı heteroatom katkılı KKN' lar geniş ilgi görmektedir ve özellikle güneş hücreleri gibi elektronik aygıt uygulamaları alanları için muazzam bir umut vaat etmektedir.

Perovskit güneş hücreleri iyi bir fotoelektrik dönüşüm verimliliğine sahip olmasına rağmen, düşük fotoakım üretimi verimliliği kötü yönde etkilemektedir. Fotoaktif tabaka kalınlığındaki bir artış, ışık

absorpsiyonunu iyileştirebilir ancak güneş hücrelerinde serbest yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu indükler, bu da fotoelektrik dönüşüm verimliliğini düşürür. Bu nedenle katkılama önemli bir modifikasyon tekniği olarak değerlendirilmektedir. KKN' ların katkı malzemesi olarak perovskit güneş hücrelerinde kullanımı üzerine kısıtlı çalışmalar olması literatürde önemli bir eksiklik olarak karşımıza çıkmaktadır.

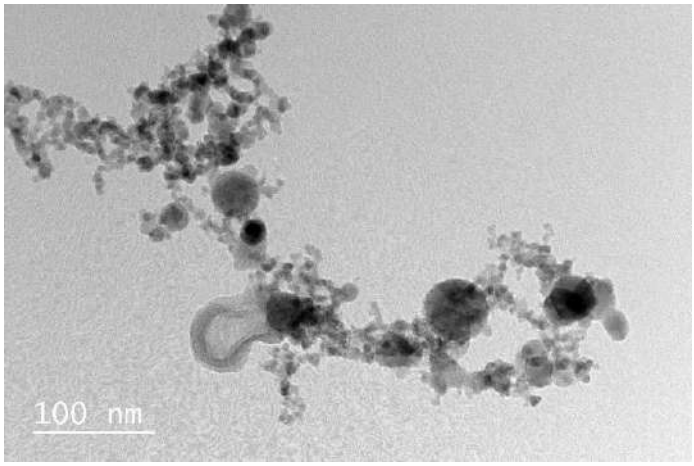
Yöntem

P,SB,S-KKN sentezi hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. 8 gr sitrik asit (VWR, %99.5), 0,8 gr borik asit (Merck), 0,8 g tiyoglikolik asit (Merck, ≥ %95,0, d=1,32 g/mL) ve 20 mL saf su ile karıştırılarak otoklava yerleştirilmiştir. Otoklav 200°C'de 6 saat bekletildikten sonra reaksiyonunun sonunda elde edilen siyaha yakın karışım KKN'ların elde edildiğini göstermektedir. Saflaştırma için elde edilen çözelti 6000 devirde 30 dakika boyunca santrifüj edilerek çözücüden uzaklaştırılmış ve kalıntı ultra saf su ile yıkanmıştır. Katkılama işleminde kullanılmak üzere DMF içerisinde 10 mg/mL konsantrasyonunda B,S-KKN çözeltisi hazırlanmıştır. B,S-KKN çözeltisi hacimce farklı oranlarda olacak şekilde perovskit çözeltisi içerisine katkılanarak güneş hücresi üretimine geçilmiştir.

Güneş hücrelerinin üretimi için öncelikle ITO cam kesilmiştir. Temizleme işleminde sırasıyla Hellmanex, saf su, aseton ve propanol ile 15'şer dakika ultrasonik banyoda yıkama işlemi yapılmıştır. Oksijen plazma yöntemi ile yüzeyler aktif hale getirilmiştir. Spin kaplama işlemlerine başlanarak ITO / PEDOT:PSS / perovskite / BCP /Ag konsepti güneş hücresi üretimi gerçekleştirilmiştir.

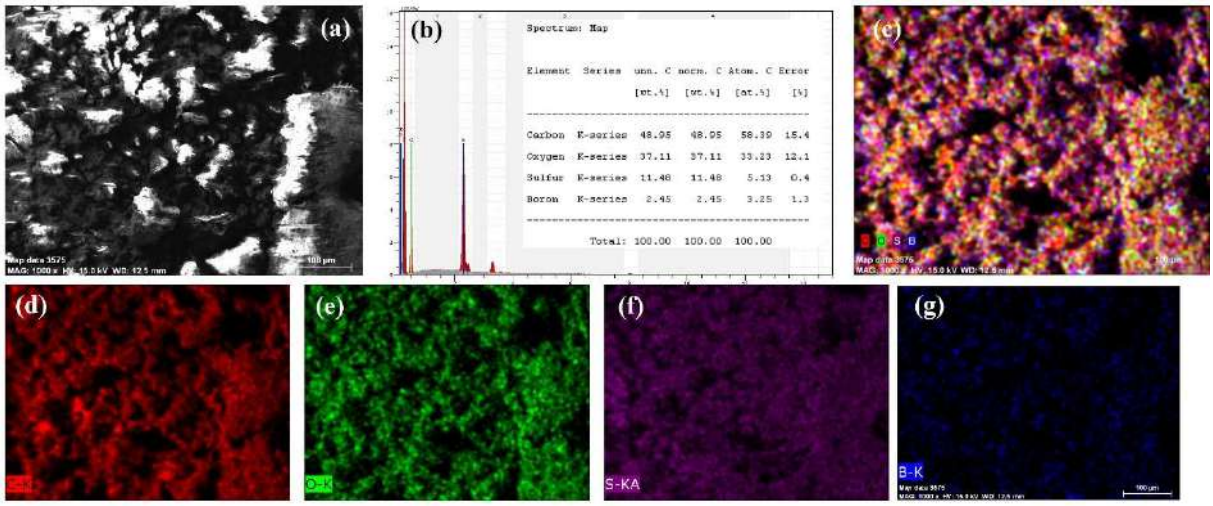
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Kükürt (S) ve bor (B) gibi iki atomun KKN'lara katkılamasıyla elde edilen yeni malzemenin elektronik ve optik özellikleri değiştiğinden hidrotermal yöntem kullanılarak S ve B ile eş katkılı KKN' ların sentezi yapılarak başarılı sonuç elde edilmiştir. Karakterizasyonlara başlamadan önce karanlık ortamda UV ışık altında floresansına bakılmıştır. Şekil 1' de B,S-KKN' ların TEM görüntüsü verilmiştir. TEM görüntüsüne göre ortalama B,S-KKN boyut dağılımı 3-8 nm aralığındadır. B,S-KKN'ların beklendiği gibi küresel şekilli olduğu tespit edilmiştir.



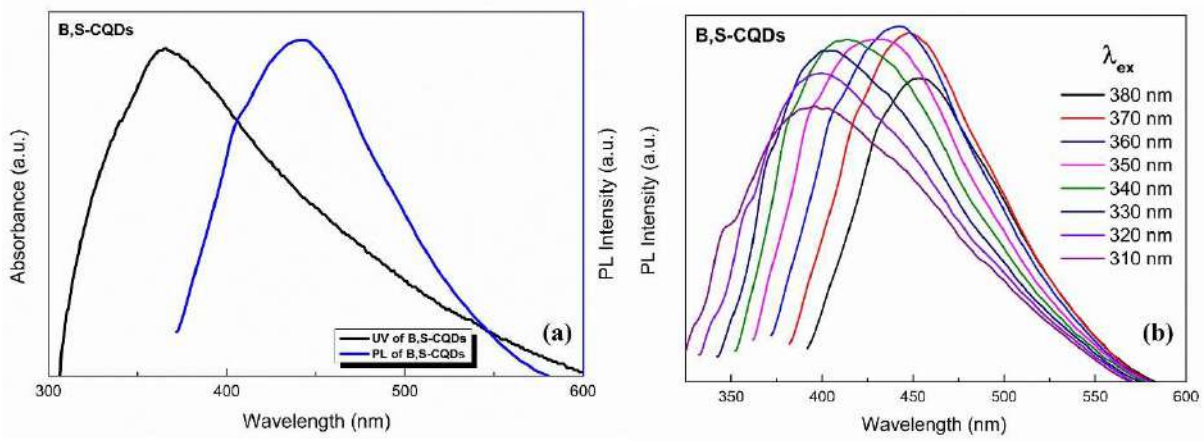
Şekil 1. B,S-KKN' ların TEM görüntüsü.

Şekil 2 (a)' da verilen SEM görüntülerinde görülen düzensiz parçacıklar, esas olarak sentez sırasında başlangıç maddelerinin birbiri içinde rastgele birleşmesi nedeniyle elde edilmiş olabilir. Şekil 2 (b)' de EDX analizi sonucu elde edilen element yüzdeleri verilmiştir. Buna göre B,S-KKN' ların yüksek oranda kükürt (%11,48) ve daha az oranda bor (%2,45) hetero-atom katkısı içerdiğini ve %48,95 karbon ile %37,11 oksijen elementi bulundurduğunu göstermektedir. Bu her iki hetero-atomun da KKN' ların içerisine başarıyla eklendiğini göstermektedir.



Şekil 2. B,S-KKN' ların (a) Temsili SEM görüntüsü, (b) EDX modeli, (c) EDX renk eşlemesi ve (d-g) EDX haritalama görüntüleri.

Şekil 3' te sulu B,S-KKN çözeltisinin UV-Vis absorbans ve PL spektrumları verilmiştir. Görüldüğü gibi, maksimum absorbans ve emisyon değerleri sırasıyla 365 nm ve 450 nm'de tespit edilmiştir.360 nm merkezli sergilenen absorbans bandı, C=O'nun n-π* geçişine karşılık gelmektedir. Farklı uyarma dalga boylarında elde edilen PL grafiğine bakıldığında 360 nm uyarma dalga boyunda güçlü bir emisyon belirlenmiştir. Uyarma dalga boyu arttıkça emisyonda düşme görülmektedir.



Şekil 3. (a). B,S-KKN'ların UV-Vis absorpsiyon ve PL spektrumu ve (b) farklı uyarma dalga boylarında PL emisyon spektrumları.

Teşekkür

Bu çalışma 121F377 numaralı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon kuantum nokta, perovskite güneş hücresi, kükürt, bor

Kaynakça

[1] Shi Ying Lim , Wei Shen and Zhiqiang Gao *Department of Chemistry, National University of Singapore, Singapore 117543.*

[2] C. Chen, H. Bala, S. Yao, B. Zhang, N. Sha, X. An, W. Zhang, D. Chen, Enhanced efficiency and stabilityofperovskite solar cells based on carbon-counter-electrode via anti-solvent treatment, Journal ofAlloys and Compounds, 920 (2022) 165874.

[3] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J.T.-W. Wang, S.D. Stranks, H.J. Snaith, R.J.Nicholas, Directmeasurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriersin organic–inorganic tri-halide perovskites, Nature Physics, 11 (2015) 582-587.

[4] C. Raminafshar, V. Dracopoulos, M.R. Mohammadi, P. Lianos, Carbon based perovskite solarcellsconstructed by screen-printed components, Electrochimica Acta, 276 (2018) 261-267.

[5] X. Zhang, L. Shen, P. Baral, S.N. Vijayaraghavan, F. Yan, X. Gong, H. Wang, Blade-coated invertedperovskite solar cells in an ambient environment, Solar Energy Materials and Solar Cells, 246 (2022)111894.

[6] Tang, L.; Ji, R.; Cao, X.; Lin, J.; Jiang, H.; Li, X.; Teng, K. S.; Luk, C. M.; Zeng, S.; Hao, J.; Lau, S. P. *ACS Nano*. 2012, **6**, 5102.

[7] Hagfeldt, A.; Boschloo, G .; Güneş, L .; Kloo, L .; Pettersson, H. Chem. Rev. 2010, 110 , 6595

GAZ DİFÜZYON ELEKTROTU İÇİN MANGANEZ-DEMİR-NİKEL OKSİT KATALİZÖRÜNÜN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ

Gizem Cihanoğlu*, İklime Kayhan, Rüya Opan & Özgenç Ebil

Kimya Mühendisliği İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
gizempayer@iyte.edu.tr

Özet

Sürdürülebilir bir enerji altyapısına geçişteki temel unsurlardan biri, uygun maliyetli enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesidir [1]. Çinko-hava bataryaları, günümüzün en gelişmiş lityum iyon bataryalarına kıyasla teorik olarak çok daha yüksek enerjiye sahiptir. [2]. Ancak, alkalin Çinko-hava bataryalarında yaygın olarak kullanılan karbon katalizörlerin neden olduğu korozyon sorunu nedeniyle bu tür bataryaların ömrü önemli ölçüde azaltmaktadır [3]. Ayrıca, çinko-hava bataryalarında yavaş oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) ve oksijen yükseltgenme reaksiyonu (OER) nedeniyle enerji kayıpları meydana gelmekte ve verimlilik azalmaktadır [4,5]. Tüm bu zorlukları ele alırken, çinko-hava bataryalarının ticarileştirilmesi için düşük maliyetli ve yüksek performanslı katalizörlerin geliştirilmesi gerekmekte ve ayrıca karbonsuz gaz difüzyon elektrotlarının (GDE) geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, ideal gaz difüzyon elektrodu için nikel destek üzerine metal oksit (manganez oksit, demir oksit ve nikel oksit) katalizörlerinin elektrodepozisyon yöntemi ile sentezinden bahsedilmiştir. Kullanılan kimyasalların konsantrasyonlarının (Fe ve Ni) GDE performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi analizi incelendiğinde 0.1 M Fe ve 0.1 M Ni çözeltileri kullanılarak sentezlenen Mn-Fe-Ni katalizörlerinin elektrot direnci azalttığını, daha hızlı reaksiyon kinetiği sergilediğini ortaya koymuştur. Ayrıca, elde edilen elektrotlarda en yüksek başlangıç potansiyellerinin olduğu (ORR (0.21 V) ve OER (1.24 V)) görülmüştür. Elektrodepozisyon yöntemi, gaz difüzyon elektrotunun düşük maliyet ile ölçeklenebilir bir şekilde üretilmesi için kolay bir yöntem olduğu görülmüştür.

Problem Durumu

Geleneksel metal-hava bataryalarının gaz difüzyon elektrotunda kullanılan karbon bazlı katalizörler metal hava bataryaların ömrünü oldukça azaltmaktadır. Gaz difüzyon elektrotunda kullanılan karbon katalizörünün neden olduğu korozyon oluşumu metal-hava bataryalarının ömrünü azaltmaktadır. Bu durum gaz difüzyon elektrotunda istenmeyen bir tabaka oluşmasına neden olmakta ve dışarıdan gelen hava geçişinin ilerlemesini oldukça azaltmaktadır. Oksijen geçişinin azalması elektrotta gerçekleşen reaksiyonları zamanla azaltmaktadır ve geçişin durmasına neden olmaktadır. Böylece, hava bataryalarındaki oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) ve oksijen yükseltgenme reaksiyonlarının (OER) yavaş gerçekleşmesi sonucunda enerji kayıpları meydana gelmekte ve verimlilik azalmaktadır. Ayrıca, elektrot içerindeki karbon kullanımı batarya çalışma döngüsü sırasında batarya içerisinde bulunan elektrolit içerisine yayılarak kirlenmesine ve bataryanın kullanım süresini büyük ölçüde azaltmasına neden olmaktadır. Gaz difüzyon elektrotunda bulunan karbon bazlı katman yerine katalizörlerin

oluşturduğu bir katman elde etmek bu sorunların üstesinden gelmeyi sağlayacaktır. Bu çalışmada gaz difüzyon elektrotlarında kullanılmak üzere yeni katalizör bileşimi sentezleyerek korozyon sorunun önüne geçebilecek bir karbonsuz gaz difüzyon elektrotunun geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Yöntem

Metal hava bataryalarının gaz difüzyon elektrotundaki sorunlarını çözebilmek için öncelikle karbon içermeyen metal oksit katalizörler araştırılmış ve üç farklı katalizör türü (manganez, demir ve nikel oksit) bu çalışmada kullanılmak üzere belirlenmiştir. Bu tür metal oksit katalizörleri (manganez, demir ve nikel oksit) elektrodepozisyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu yöntem sayesinde tek basamakta karbonsuz gaz difüzyon elektrotunun üretimi gerçekleşmiştir. Yüksek aktifliğe sahip olduğundan manganez oksit katalizörü için tüm deneylerde manganez içeren çözelti kullanılmış olup, ve çözeltinin konsantrasyonu sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Demir oksit ve nikel oksit katalizör sentezi için ise farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak nikel tabaka üzerine kaplama yapılmıştır. Elektrodepozisyon yöntemi iki farklı uygulama art arda uygulanarak (potensiyostatik ve potensiyodinamik) ile metal-oksit katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir. Katalizör sentezi sırasında karbon kullanılmadığı ve bu nedenle metal-hava bataryaların çalışmasında oluşacak olan karbonat oluşumu gibi büyük sorunların önüne geçilmiştir. Ayrıca elektrodepozisyon yöntemi ile sentezlenen bu katalizörlerin hızlı ve düşük maliyet ile elde edildiği için iyi bir alternatif yöntem olarak görülmektedir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Metal-hava bataryaların çalışması sırasında gaz difüzyon elektrotunda gerçekleşen korozyon sorunu metal hava bataryaların ömrü önemli ölçüde azaltmaktadır[3]. Ayrıca, bu durum elektrot içerisinde gerçekleşen reaksiyonların yavaşlamasına bu nedenle enerji kayıplarına ve batarya verimliğinin azalmasına neden olmaktadır [4]. Metal-hava bataryalarının ticarileştirilmesi için düşük maliyetli ve yüksek performanslı katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, ideal gaz difüzyon elektrotu için karbon kullanılmadan nikel destek üzerine metal oksit (manganez oksit, demir oksit ve nikel oksit) katalizörlerinin elektrodepozisyon yöntemi ile sentezi gerçekleştirilmiştir. Metal oksit (manganez, demir ve nikel oksit) katalizör sentezi için hazırlanan belirli konsantrasyondaki çözeltiler sayesinde elektrokimyasal performansı yüksek bir elektrot elde edilmiştir. Kullanılan 0.1 M Fe ile 0.1M Ni çözeltileri sayesinde elde edilen Mn-Fe-Ni katalizörlerinin en iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen veriler doğrultusunda bu çözeltiler ile elde edilen katalizörlerin en düşük korozyon potansiyel enerjiye sahip olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal performans verilerine bakıldığında, bu katalizörlerin düşük Tafel eğrisine sahip olduğu görülmüştür bu sonuçlar hızlı reaksiyonların gerçekleştiğini ve verimliliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Nyquist eğrileri ise reaksiyon sırasında oluşan direnç değerlerini (elektrolit, elektrot ve difüzyon direnci) vermekte gerçekleşen reaksiyonlar hakkında bilgi vermektedir. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi analizi incelendiğinde ise bu çözeltilerle hazırlanan katalizörlere sahip gaz difüzyon elektrotunun elektrot direncinin daha az olduğu görülmüştür. Ayrıca elde edilen veriler ışığında bu katalizörlerin yüksek iyon geçişi sağladığını göstermektedir. Bununla birlikte, elde edilen gaz difüzyon elektrotu şarj-deşarj döngüsü sırasında yüksek potansiyel değer vermiştir. Elektrodepozisyon yöntemi ile sentezlenen Mn-

Fe-Ni oksit katalizörleri yüksek elektrokimyasal performans sağladığı görülmüştür. Ayrıca, bu tür metal oksit katalizörlerin gaz difüzyon elektrotu hazırlanmasında uygun olduğu ön görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Gaz difüzyon elektrotu, metal-hava bataryaları, elektrodepozisyon yöntemi

Kaynakça

[1] Ng, J. W. D., Tang, M., & Jaramillo, T. F. (2014). A carbon-free, precious-metal-free, high-performance O 2 electrode for regenerative fuel cells and metal–air batteries. *Energy & Environmental Science*, *7*(6), 2017-2024.

[2] Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., & Tarascon, J. M. (2012). Li–O2 and Li–S batteries with high energy storage. *Nature materials*, *11*(1), 19-29.

[3] Mladenova, E., Slavova, M., Mihaylova-Dimitrova, E., Burdin, B., Abrashev, B., Krapchanska, M., ... & Vladikova, D. (2021). Monolithic carbon-free gas diffusion electrodes for secondary metal-air batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *887*, 115112.

[4] Prabu, M., Ramakrishnan, P., Nara, H., Momma, T., Osaka, T., & Shanmugam, S. (2014). Zinc–air battery: understanding the structure and morphology changes of graphene-supported CoMn2O4 bifunctional catalysts under practical rechargeable conditions. *ACS applied materials & interfaces*, *6*(19), 16545-16555.

[5] Clark, S. Mainar, A. R. Iruin, E. Colmenares, L. C. Blázquez, J. A. Tolchard, J. R. Jusys, Z, Horstmann, B. (2020). Designing Aqueous Organic Electrolytes for Zinc-air Batteries: Method, Simulation, and Validation. *Advances Energy Materials*, *10*, 1903470.

YENİ NESİL ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN ÖZGÜN ANTRAKİNON ANALOGLARININ GELİŞTİRİLMESİ

Merve Süser [1,*], Yusuf Ikbal Aldemir [1], Samet Serkan Şanlı [2], Nijat Aliyev [1], Funda Özkök [2], Nihal Onul [2] & Sinem Ortaboy Sezer [3]

[1] Kimya Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Kimya İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[3] Fizikselkimya İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
merve.suser@ogr.iuc.edu.tr

Özet

Antrakinonlar, karbonil fonksiyonel grubu kinon parçasının 9. ve 10. karbon pozisyonlarında bulunan halkalı diketon yapısında bileşiklerdir. Antrakinon türevlerinin redoks potansiyeli, halka yapısına eklenecek farklı sübstitüsyonlara göre dinamik yapı gösterir. Bu bağlamda kinon ve antrakinon türevleri üzerine yapılan çeşitli çalışmalar, farklı sübstitüsyonlarda denenmiş ve farklı çözeltiler içerisinde enerji depolama yetkinlikleri gözlemlenmiştir. Kinon sınıfının üyesi olan antrakinon elektroaktif malzeme alternatifi olarak incelenmiş ve çeşitli antrakinon türevleri, redoks potansiyeli ve elektrokromatik özellik bakımından yüksek performans sergilemiştir. Antrakinon türevlerinin redoks-aktif organik malzeme olarak enerji depolama sistemlerinde hem anot hem katot için katkı maddesi olarak kullanılabildiği çeşitli çalışmalarda gözlenmiştir. Güncel çalışmalarda, antrakinon bazlı konjuge mikro gözenekli polimer anot malzemesinin çeşitli durumlarda yüksek performans sağladığını bildirmiştir. Antrakinon bazlı elektroaktif polimerlerin çeşitli elektrik-elektronik sistemlerde olası uygulamaları öngörülmektedir. Geniş perspektife sahip bu organik malzeme, birçok ihtiyaca cevap verebilir. Organik materyallerden üretilebilen antrakinon türevleri, düşük maliyetle birlikte biyolojik bozunma yollarına entegre edilerek sürdürülebilir enerji depolama aracı olma potansiyeli taşımaktadır.(3,5) Projemiz, pil teknolojilerinde organik malzemelerin özelliklerinden faydalanarak yenilikçi özelliklere sahip elektrokimyasal ürünler oluşturmayı amaçlamaktadır. Çalışma kapsamında sentezlenen yüksek redoks potansiyeline sahip antrakinon türevi molekül, üretilecek süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu ürünleri oluştururken elde ettiğimiz bulgular, konu hakkındaki akademik çalışmalara katkı sağlayacak ve elde edilen ürünler sanayideki elektrokimyasal uygulamalarda değerlendirilecektir.

Problem Durumu

Dünyanın daha sürdürülebilir, çevre dostu ve verimli teknolojilere olan ihtiyacı, günümüzde enerji depolama çözümlerinde de yeni arayışlar meydana getirmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilen ve hemen her alanda kullanılabilen elektrik enerjisinin depolanması, küresel sorunların çözümü için kritik öneme sahiptir. Yakıt hücreleri, piller ve süperkapasitörler benzer galvanik elektrokimyasal yapıya sahip olmakla birlikte, farklı kullanım amaçlarına yönelik özelliklere sahiptirler. (1) Pil teknolojilerinde elektrot malzemesi olarak genellikle inorganik malzemelerin kullanılması, özellikle son dönemlerde organik teknolojilerindeki yeni keşifler ve fırsatlar ile değişim gösterme

eğilimindedir. Organik analogların yüksek şekillendirilebilirliği, biyolojik sistemlerle etkileşime girme yetenekleri ve yüksek potansiyele sahip yarı iletken organik maddelerin keşfi bu süreçte önemli rol oynamaktadır. (2) Kinon grubunun en büyük üyesi olan antrakinonlar, çeşitli bilim alanlarında ve endüstride özellikle antitümör ve antikanser özellikleriyle ön plana çıkmaktadırlar. Boyar madde özellikleriyle de tekstil sektöründe kullanılmaktadırlar. Son yıllarda yapılan güncel çalışmalar, antrakinonların elektrokimyasal özelliklerinin de incelenmesine katkıda bulunmuş, böylece pil yapısında organik teknolojilerin kullanılmasına yönelik yeni ufuklar ortaya çıkmıştır. (3)

Yöntem

Çalışmada ekibimiz tarafından keşfedilen TR 2016/19610 sayılı patent yöntemi kullanılmıştır. Yöntem kapsamında 1-Amino-4-bromo-2-metilantrakinon bileşiği 250 mL boyutunda bir balona alınır ve 25 mL etilen glikol ilave edilir. Çözelti haline geldiğinde ekimolar miktarda 4-Mercaptophenol ve KOH ilave edilir. Reaksiyon karışımı 110-120 °C geri soğutucu altında 48 saat refluks edilir. Reaksiyon ilerleyişi TLC ile kontrol edilir. Reaksiyon ham ürünü kloroform ile ekstrakte edilir. Organik faz su (3x50 mL) ile yıkanır ve sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücü evaporatörde geri kazanılır. Ham ürün kolon kromatografisi ile fraksiyonlanarak saflaştırılır. Ürün vakumlu kurutma fırınında kurutulur. Elektrokimyasal deneyler kapsamında çevrimsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) tekniklerinin 3 elektrotlu ve iki elektrotlu sistemlere uygulanması ile gerçekleştirilir. Üç elektrotlu sistemde, Ag/AgCl referans elektrot, Pt karşıt elektrot ve karbon kumaş ile modifiye edilen antrakinon türevi kompozit çalışma elektrodu olarak yer alır. Çalışma elektrodu hazırlanırken 1 mgmL-1'lik GO çözeltisinden farklı oranlarda alınarak antrakinon bileşiği üzerine ilave edilir ve 1 saat boyunca ultrasonik banyo kullanılarak kompozit süspanse hale getirilir. Hazırlanan elektrotlar elektrokimyasal deneylerde kullanılır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Antrakinonlarda redoks reaksiyonları, iki karbonil grubuna iki elektron bağlanması ve kopması şeklinde gerçekleşir. Bu durum, kimyasal bağ yapısı ve elektronların enerjisi üzerinde belirleyici etkilere sahiptir. Karbonil gruplarına bağlanacak çeşitli gruplarla elde edilen antrakinon türevlerinin, çevrimsel voltametri, kare dalga voltametrisi gibi tekniklerle redoks potansiyelleri ölçülmekte ve elektrokimyasal özellikleri incelenmektedir. Özellikle enerji depolama ve enerji transferi uygulamalarında, elektrokimyasal özelliklerin ve fonksiyonların anlaşılması büyük önem taşımaktadır. Gözlemlenen elektroaktif özellikler, antrakinonların elektrokimyasal uygulamalarda kullanımlarıyla da desteklenmektedir. Süperkapasitör uygulamalarında antrakinonların, düşük enerji yoğunluğuna sahip malzemenin kapasitansını geliştirmek için katkı malzemesi olarak kullanılmasının performansı önemli ölçüde arttırdığına yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Bu uygulamalarda, antrakinonlar genellikle süperkapasitör elektrot malzemesine katkılanmış ve enerji depolama kapasitansının artırılması amaçlanmıştır. Bu proje kapsamında da çalışmanın ilk adımında, ekibimiz tarafından daha öncesinde patenti alınarak geliştirilen pratik, ekonomik ve tek adımlı bir sentez metodolojisi ile özgün bir antrakinon türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen özgün analog ekstraksiyon ile su fazından ayrılmış, kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve madde yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Çalışmamızdaki antrakinon türevinin sentezinde araştırma grubumuz tarafından keşfedilen, Türk Patent

ve Marka Kurumu TR 2016/19610 sayılı patent yöntemi kullanılmıştır. Patent yöntemi sayesinde, antrakinon türevi molekülün sentezi hızlı, verimli ve maliyet etkin bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenecek malzemenin enerji depolama sistemlerinde elektrot malzemesi olarak kullanılmasına dair literatür taramaları sonucunda özgün bir çalışma olacağı anlaşılmıştır. Çalışmanın ikinci adımında, sentezlenen antrakinonun elektron transfer davranışlarını izlemek amacıyla çevrimsel voltametri ve galvanostatik şarj deşarj tekniklerinden yararlanılacaktır. Bu amaçla, üç elektrot sisteminden yararlanarak çalışma elektrodu olarak 0,077 cm geometrik alana sahip camsı karbon elektrot (GCE), referans olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak 0.25 cm^2 Pt levha kullanılacaktır. Destek elektrolit için 0.1 M Tetrabütilamonyum perkloratın (TBAP) dimetil sülfoksit (DMSO) içinde hazırlanmasıyla oluşan çözeltiden yararlanılacaktır. Bilindiği gibi kinon grupları varlığında indirgenme reaksiyonları iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adım semikinon (Q.) radikal yapısına ait olup reversibil bir reaksiyon izlenir. İkinci aşamada kinon dianyon yapısı oluşur (Q) ve bu adımda yarı reversibil ya da tamamen irreversibil elektrokimyasal karakter izlenmektedir. Bu aktif redoks yapısından faydalanarak çalışmanın üçüncü ve son adımında ise, sentezlediğimiz özgün antrakinon türevi molekülün elektrot malzemesi olarak kullanıldığı bir prototip oluşturulması hedeflenmektedir. Çalışma kapsamındaki bulgular, konu hakkındaki akademik çalışmalara katkı sağlayacak ve elde edilen ürünler sanayideki elektrokimyasal uygulamalar için değerlendirilecektir. Sonuç olarak bu çalışmamız hem literatüre katkı sağlayacak hem de elektrokimyasal yöntemlerin ve yeni malzemelerin test edilmesiyle endüstriyel uygulamalar için yol gösterici olacaktır.

Anahtar Kelimeler: antrakinon, organik sentez, elektrokimyasal analiz, elektroaktivite

Kaynakça

1. Biçer, Emre – Mazman, Muhsin – Kaypmaz, Cem – Uzun, Davut. Li-iyon Piller ve Uygulamaları. Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık, 2021.

2. Gautham Prasad, G., Shetty, N., Thakur, S., Rakshitha, & Bommegowda, K. B. (2019). Supercapacitor technology and its applications: a review. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (C. 561, Issue 1, s. 012105). IOP Publishing. https://doi.org/10.1088/1757-899x/561/1/012105

3. Gallmetzer, J. M., Kröll, S., Werner, D., Wielend, D., Irimia-Vladu, M., Portenkirchner, E., Sariciftci, N. S., & Hofer, T. S. (2022). Anthraquinone and its derivatives as sustainable materials for electrochemical applications – a joint experimental and theoretical investigation of the redox potential in solution. Physical Chemistry Chemical Physics (C. 24, Issue 26, ss. 16207-16219). Royal Society of Chemistry (RSC). https://doi.org/10.1039/d2cp01717b

4. Shamsipur, M., Siroueinejad, A., Hemmateenejad, B., Abbaspour, A., Sharghi, H., Alizadeh, K., & Arshadi, S. (2007). Cyclic voltammetric, computational, and quantitative structure–electrochemistry relationship studies of the reduction of several 9,10-anthraquinone derivatives. Journal of Electroanalytical Chemistry (C. 600, Issue 2, ss. 345-358). Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.09.006

5. Ryu, S., Kim, E., & Yoo, J. (2021). Optimization of redox-active anthraquinone as electrode and electrolyte materials in supercapacitors. Electrochimica Acta (C. 370, s. 137809). Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137809

POLİDOPAMİN KAPLAMA YÖNTEMİYLE SENTEZLENEN MOF'LARIN ANYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLARA ENTEGRASYONU

Eda Nur Dönmezler [1,*], Ilayda Coşar [2], Aydın Cihanoğlu [3], Fatoş Çiğdem Kip [2], Enver Güler [4], Ali Tuncel [2] & Nalan Kabay [1]

[1] Kimya Mühendisliği Ege Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Hacettepe Üniversitesi
[3] Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Aliağa Meslek Yüksekokulu
[4] Kimya Mühendisliği Atılım Üniversitesi
edadonmezler@gmail.com

Özet

Enerji, insan yaşamının sürdürülebilmesi için çok önemlidir. Petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtların dünya rezervlerinin tüketiminin bir asır kadar yeteceği tahmin ediliyordu fakat dünya çapındaki enerji talebinin artması ve yüksek düzeydeki sera gazı emisyonları nedeniyle hızlanan küresel ısınma, yenilenebilir enerji kaynak ihtiyacını artırmıştır. Rüzgar, güneş, hidroelektrik biyoenerji ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının, tahmin edilemeyen enerji üretimindeki artış, düşük verimlilik ve yüksek maliyet nedeniyle enerji kaynağı ihtiyacını karşılamada yeterli potansiyeli olmadığı görülmüştür. Gelgitler, akıntılar, dalgalar, termal ve tuzluluk gradyanları gibi okyanuslardan elde edilen hidrokinetik enerjiye dayanan deniz enerjisi veya mavi enerji, yenilenebilir bir enerji kaynağıdır ve temiz elektrik enerjisi olduğu için büyük ilgi görmektedir **[1]**. Farklı tuzluluktaki çözeltilerin karıştırılmasıyla elde edilen enerji, tuzluluk gradyan enerjisi veya mavi enerji olarak bilinir. Mavi enerji kaynağı, tatlı suyun (nehir suyu) tuzlu suya (deniz suyu) aktığı yerlerde elde edilebilir.

Bu çalışmada, ters elektrodiyaliz sistemi ile enerji üretimi için poliepiklorohidrin (PECH) temelli anyon değiştirici membranlar sentezlenmiştir. Sentezin son aşamasında, membranın monovalent iyon seçiciliğini artırmak için anyon değiştirici membranların yüzeyi polidopamin kaplama yöntemiyle MOF (metal organik kafes) ile modifiye edilmiştir.

Problem Durumu

Dünyada hızla artan nüfus ve küresel ısınma nedeniyle enerji tüketiminde ciddi artışlar görülmektedir. Bunun sonucunda yenilenebilir enerji üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün daha da artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına alternatif bir örnek olarak tuzluluk gradyan enerjisi veya başka bir deyişle mavi enerji verilebilir. Mavi enerji, nehir suyunun (tatlı su) deniz suyuna (tuzlu su) akıp birleştiği yerlerde potansiyel enerji kaynağı olarak elde edilebilmektedir. Herhangi bir sistemden elektrik enerjisi üretebilmek için ortamda kimyasal potansiyel farkı olmalıdır. Nehir ve deniz sularının birleştiği yerdeki tuzluluk derişimleri farkından enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, elektrik enerjisidir ve ters elektrodiyaliz (RED) sistemi yardımıyla elde edilmektedir.

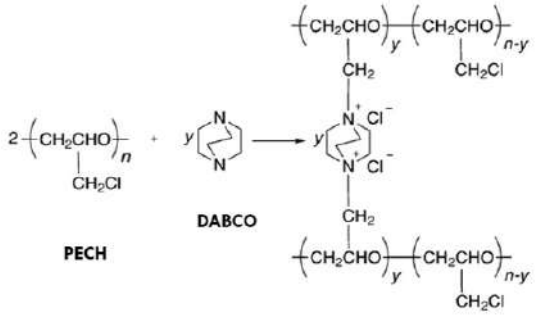
RED sisteminin ana bileşenleri katyon ve anyon değiştirici membranlardır. Literatürde ticari anyon değiştirici membranların RED sistemi gibi elektrokimyasal enerji uygulamalarında kullanmak için yeterli olmadıkları belirtilmektedir Bu nedenle, son zamanlarda çeşitli polimerlerin harmanlanmasıyla elde edilen anyon değiştirici membran sentezi üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır **[2]**.

İyon değiştirici membranların özellikleri RED sisteminin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Membranların en önemli iki özelliği, seçici geçirgenlikleri ve elektriksel dirençleridir **[3]**. Literatüre göre RED sisteminde kullanılan tek değerlikli iyonlara seçimli iyon değiştirici membranların, diğer membranlara göre daha fazla enerji ürettiği kanıtlanmıştır **[4]**. Bu çalışmada; tek değerlikli iyonlara seçimli anyon değiştirici membran üretmek için, sentezlenen membranlara fonksiyonel metal organik kafeslerin (MOF) entegrasyonu hedeflenmiştir.

Membranların yüzey modifikasyonu, tek değerlikli anyon seçimli membran üretmek için önemli bir stratejidir **[5]**. Bu çalışmada tek değerlikli iyon seçiciliği elde etmek için zirkonyum esaslı MOF sentezlenmiş ve elde edilen MOF anyon değiştirici membranların yüzey katmanına entegre edilmiştir. UiO-66 (Zr), termal ve kimyasal kararlılığa sahip metal-organik kafestir **[6]**. MOF, metal kümeleri veya metal iyonlarının oluşturduğu periyodik ağ yapısına sahip kristal malzemelerdir ve bir kafes yapısı oluşturmak için koordinasyon bağları oluşturmak üzere organik ligandları birbirine bağlamaktadır **[7]**. MOF, istenilen boyutlardaki iyonların gözeneklerden geçişini sağlayabilmektedir.

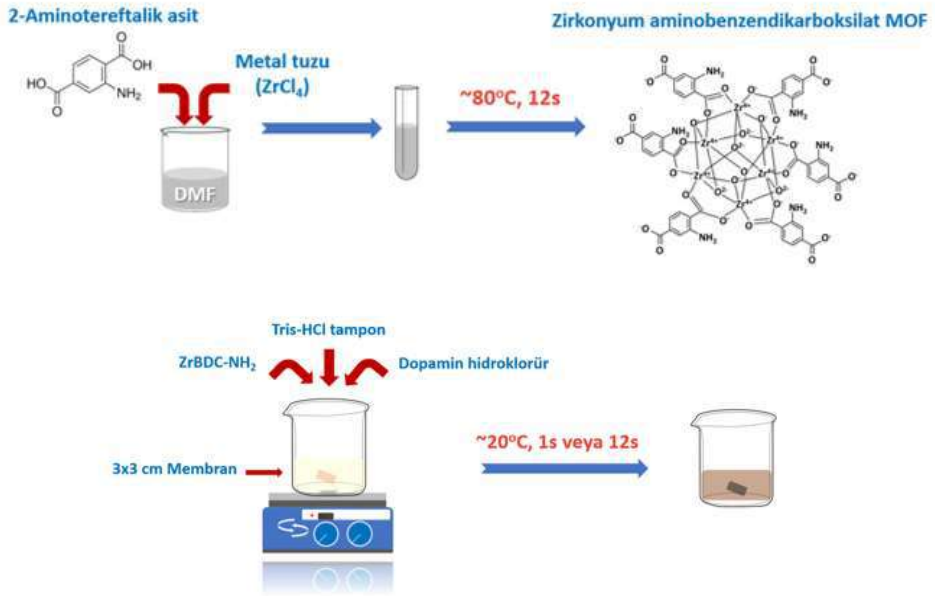
Yöntem

Membran sentezi için PECH (aktif polimer),PAN (inert polimer) ve DABCO (amin kaynağı) ayrı ayrı DMSO içinde çözülmüştür. PECH ve DABCO 80°C'lik bir yağ banyosunda, PAN ise oda sıcaklığında DMSO içinde çözülmüştür. PECH'in pozitif yük kazanması ve polimer zincirlerinin çapraz bağlanması için DABCO çözeltisi PECH çözeltisine eklenerek 80°C'de 4saat karıştırılmıştır. Ardından PAN çözeltisi PECH-DABCO karışımına eklenmiş ve bu 3çözelti oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen döküm çözeltisi cam plakalara dökülmüş ve 110°C'de 2saat, daha sonra 130°C'de 30dakika kurutulmuştur. Membranlar, oda sıcaklığına soğutulmuş ve 0.5M NaCl çözeltisi kullanılarak camdan çıkarılmıştır. PECH polimerinin aminasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonunun mekanizması Şekil 1'de verilmiştir.



Zirkonyum aminobenzendikarboksilat MOF ($ZrBDC\text{-}NH_2$) sentezi için zirkonyum tetraklorür($ZrCl_4$) metal tuzu ve dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Amin grubu içeren ligand olan 2-aminotereftalik

asit, DMF içinde çözülerek sentez için karışıma eklenmiştir.Sentez, 80°C'de solvotermal yöntemle cam şişelerde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2).DMF ile doğrudan temas etmesi zararlı olabileceği için membranlar dopaminle kaplanmış ve fiziksel entegrasyon için MOF dispersiyonuna daldırılmıştır. Dopamin kaplaması, mekanik dayanımı daha yüksek olan yani çapraz bağlama yoğunluğu yüksek, yani klorometil oranı düşük olan membranlarla test edilmiştir. Önceden sentezlenmiş ZrBDC-NH2 ultrasonikasyonla dağıtılmış ve 3x3cm kesilen membranlar, Tris-HCl tamponu içinde 30dakika karıştırılmıştır. Dopamin hidroklorür ve Tris-HCl tamponu da bu dispersiyona eklenmiştir (Şekil 3).MOF ve dopamin miktarları değiştirilerek farklı sentez koşullarında membran üretimi yapılmıştır.



Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, polidopamin ile kaplanan anyon değiştirici memranların MOF sentezinin yapılması ve sentezlenen membranların yüzeylerinin daldırmalı kaplama (dip coating) yöntemiyle MOF ile kaplanması gerçekleştirilmiştir.

Tek değerlikli iyonlara seçimli anyon değiştirici membranlar, fonksiyonel MOF'ların poliepiklorohidrin bazlı anyon değiştirici membranların her iki yüzeyine entegrasyonu ile oluşturulmuştur. Fonksiyonel MOF'ler anyon değişim özelliğine sahip olacak ve membran yüzeyleri üzerinde ince bir kaplama tabakasını temsil edecektir. Ters elektrodiyaliz (RED) uygulamalarında kullanılmak üzere MOF bazlı tek değerlikli iyon seçimli anyon değiştirici membrane literatürde mevcut olmadığından bu çalışma yenilikçi özelliğe sahiptir.

RED uygulamaları; yenilenebilir enerji kaynağı sayıldığından dolayı üzerinde durulması ve araştırılması gereken bir alandır. Literatürde nehir suyunun okyanusa aktığı tüm noktalardan yararlanılırsa, mevcut küresel elektrik talebinin %80'inin karşılanabileceği belirtilmektedir **[8].**

RED sisteminin enerji verimliliğini artırmak ve sürdürülebilir enerji üretimine katkıda bulunmak için bu tür yenilikçi teknolojilere olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu sebeple gelecekteki çalışmalar, bu alanın potansiyelini daha da keşfetmeye ve geliştirmeye yönelik olacaktır. Araştırmacılar olarak, bu çalışmanın sadece bir başlangıç noktası olduğunu ve gelecekte daha fazla çalışma ve araştırmanın gerektiğini anlamaktayız. Yenilikçi anyon değiştirici membranlar geliştirme sürecinde; malzeme seçimi, kaplama yöntemleri ve membran tasarımı gibi birçok faktörün dikkate alınması gerekmektedir.

Bu nedenle bu çalışmada, sentezlenen MOF kaplı tek değerlikli iyonlara seçimli anyon değiştirici membranlar, laboratuvar ölçekli RED sisteminde test edilecektir.

Bu çalışma, TÜBİTAK-JSPS projesi (Proje No: 221N334) kapsamında desteklenmektedir ve TÜBİTAK'a destekleri için minnettarız. Ayrıca, Japonya'da bulunan Mitsubishi Chemical firmasına, özellikle Ando Kiyoto'ya PAN örneğini sağladıkları ve Osaka Soda Co.'ya PECH polimerini temin ettikleri için teşekkürlerimizi sunarız. Bu işbirlikleri, çalışmamızı gerçekleştirebilmemiz için büyük bir destek sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: anyon değiştirici membran (AEM), metal organik kafes (MOF), polidopamin, ters elektrodiyaliz (RED), yüzey modifikasyonu

Kaynakça

[1] Abidin, M. N., Nasef, M. M., & Veerman, J. (2022). Towards the development of new generation of ion exchange membranes for reverse electrodialysis: A review. Desalination, 537. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115854

[2] Jang, J. (2021). Ion Exchange Membrane for Reverse Electrodialysis. Academ J Polym Sci, 5(1). doi:10.19080/AJOP.2021.05.555654

[3] Eti, M., Cihanoğlu, A., Güler, E., Gomez-Coma, L., Altıok, E., Arda, M., . . . Kabay, N. (2022). Further Development of Polyepichlorohydrin Based Anion Exchange Membranes for Reverse Electrodialysis by Tuning Cast Solution Properties. Membranes, 12. doi:https://doi.org/10.3390/membranes12121192

[4] Altıok, E., Kaya, T. Z., Smolinska-Kempisty, K., Güler, E., Kabay, N., Tomaszewska, B., & Bryjak, M. (2023). Salinity gradient energy conversion by custom-made interpolymer ion exchange membranes utilized in reverse electrodialysis system. ournal of Environmental Chemical Engineering, 11.

[5] Liu, H., Jiang, Y., Ding, J., Shi, W., Pan, ..., (2018). Surface Layer Modification of AEMs by Infiltration and Photo-Cross-Linking to Induce Monovalent Selectivity. AIChE Journal, 64(3). doi:10.1002/aic.15975

[6] Khudozhitkov, A. E., Arzumanov, S. S., ..., (2022). Butane isomers mobility and framework dynamics in UiO-66 (Zr) MOF: Impact of the hydroxyl groups in zirconia cluster. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 118.

[7] Xinxin Wang, Yi Rong, Fengdong Wang, ..., High performance proton exchange membranes with double proton conduction pathways by introducing MOF impregnated with protic ionic liquid into SPEEK, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 346, 2022, 112314, ISSN 1387-1811, https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112314.

[8] Guler, E., Zhang, Y., Saakes, M., & Nijmeijer, K. (2012). Tailor-made anion-exchange membranes for salinity gradient power generation using reverse electrodialysis. ChemSusChem, 5(11), 2262-70. doi:10.1002/cssc.201200298.

ATIK ELASTOMER - BİYOKÜTLE BİRLİKTE PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN SIVI ÜRÜN BİLEŞENLERİNİN İNCELENMESİ: GC-MS KARAKTERİZASYONU

Burcu Kiren*, Berkan Şenacay & Esin Varol

Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
burcukiren@gmail.com

Özet

Atık elastomerler (kauçuklar-elastik polimerler) tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de büyük bir çevresel sorun haline gelmektedir[1,2]. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik bozunmalara karşı oldukça dirençli olan atık elastomerler doğada uzun süre bozunmadan kalmakta ve çevresel sorun haline gelmektedir[3,4]. Bu nedenle geri/ileri dönüşüm süreçleri önem kazanmaktadır. Ülkemizde atık elastomerler çimento fabrikalarında yakılarak enerji eldesinde, ya da parçacık boyutu küçültülüp sıkıştırılarak zemin döşemelerinde kullanılmaktadır[5,6]. Bu çalışmada ise alternatif olarak atık elastomerin (Etilen-Propilen-Dien Monomeri, EPDM) çevre dostu yenilenebilir kaynaklardan olan biyokütle (ceviz kabuğu) ile birlikte değerlendirilerek katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yürütülen çalışmaların ilk aşamasında karakterizasyonları tamamlanan ceviz kabuğu ve atık elastomerden farklı oranlarda hazırlanan karışımlara sabit yataklı reaktörde 100 mL/dk N2 akış ortamında 10°C/dk ısıtma hızı ile 500 °C'de piroliz uygulanmıştır. Karışımda biyokütle oranın artması ile piroliz sıvı ürün miktarının azaldığı belirlenmiştir. Piroliz sıvı ürünleri Gaz Kromotografisi ve Kütle Spektrometresi (GC-MS) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak karakterize edilmiştir. EPDM sıvı ürününün C10-C26 arasında alkan ve alken karışımından oluştuğu, ceviz kabuğu sıvı ürününün ise lignoselülozik yapısı nedeniyle fenolik bileşenlerce zengin olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, pirolizde atık elastormerlerin tek başına ya da biyokütle ile birlikte yararlı ürünlere dönüştürülmesinde, dolayısıyla atık bertarafında gelecek vadeden önemli bir termokimyasal dönüşüm yöntemi olabileceği belirlenmiştir.

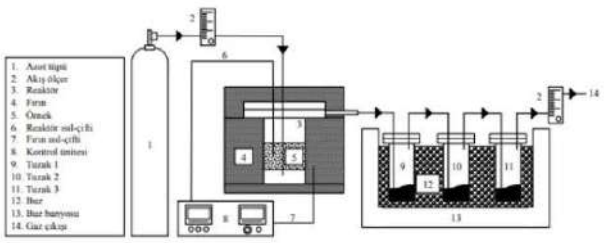
Problem Durumu

Dünyada ve ülkemizde artan sanayileşme ile birlikte atık olarak karşımıza çıkan elastomerlerin değerli ürünlere dönüştürülmesi son yıllarda dikkat çeken konuların başında gelmektedir. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik bozunmalara karşı oldukça dirençli olan atık elastomerler doğada uzun süre bozunmadan kalmakta ve bu yüzden ciddi bir çevresel sorun haline gelmektedir. Atık elastomerler depolama sahasında bertaraf edilmek istendiğinde, zehirli gazlar açığa çıkmaktadır. Bu zehirli gazlar belirli bir basınç altında bulunduklarında patlama riski taşıdıklarından çevreyi tehdit etmektedir. Ayrıca, hurda lastik toplama alanlarında yer alan atık elastomerler hastalık taşıyan böceklerin üremesi için ideal bir ortam oluşturarak da ekosistemdeki dengeyi tehdit etmektedir [7]. Uzun yıllar boyunca doğada bozulmamaları nedeniyle de farklı ekosistemlere karışarak birçok canlının hayatına ve yaşadığı çevreye zarar vermektedirler. Çevre için zararlı olan atık elastomerlerin geri/ileri dönüşüm süreçleri kullanılarak

katma değerinin arttırılması ve bu atıkların olumsuz etkilerini en aza indirmek amacıyla çevre kirliliğini azaltmaya yönelik çalışmaların yapılması giderek önem kazanmaktadır. Bunun dışında, küresel ekonomide yer almak isteyen ülkelerin rekabet ortamlarının artmasına bağlı olarak önemli derecede artan enerji tüketim ihtiyacı karşısında fosil kaynaklı enerji rezervlerinin giderek azaldığı bilinmektedir. Fosil kaynaklı enerji rezervlerinin azalmasının yanı sıra çevreye verdikleri zarar ve maliyet açısından da pahalı teknolojiler gerektirmesi nedeniyle enerji üretimdeki kullanım yerini yenilenebilir enerji kaynaklarına bırakmaya başlamıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütle, doğada bol bulunması ve çevre dostu olması sebebiyle tercih edilmektedir. Biyokütle kaynaklarının termokimyasal yöntemlerden biri olan piroliz işlemi ile ısıl bozundurulması ile elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünler enerji üretiminde değerlendirilebilmektedir. Bu çalışmada, atık elastomerin (Etilen-Propilen-Dien Monomeri, EPDM) çevre dostu yenilenebilir kaynaklardan olan biyokütle (ceviz kabuğu) ile birlikte piroliz işleminde değerlendirilerek katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla çevre kirliliğine neden olan atık elastomerlerin değerlendirilmesi sağlanarak çevresel bir problemi çözmek hedeflenirken diğer taraftan da fosil kaynaklara karşı yenilenebilir enerji üretimini sağlamak üzere bir çalışma yapılmıştır.

Yöntem

Yavaş piroliz, farklı hammaddelerin (biyokütle, kömür, elastomer vb.) enerji içeriği yüksek ve daha değerli ürünlere dönüşümünü sağlamak amacı ile oksijensiz ortamda, uzun sürede ve düşük ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozundurma sürecidir. Bu çalışmada termal bozundurma işleminin gerçekleştirilmesinde kullanılan yöntem yavaş piroliz işlemidir. Bu araştırmada yürütülen deneysel çalışmaların ilk aşamasında hammadde kaynakları olan ceviz kabuğu ve EPDM karakterizasyonu (nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı tayini-TGA ısıl bozunma davranışının incelenmesi, FT-IR ve yığın yoğunluğu belirlenmesi) tamamlanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ceviz kabuğu ve EPDM atık elastomerinin ayrı ayrı ve farklı oranlarda hazırlanan karışımlarına sabit yataklı reaktörde 100 mL/dk N2 akış ortamında 10°C/dk ısıtma hızı ile 500 °C sıcaklıkta yavaş piroliz deneyleri uygulanmıştır. Beş farklı karışım oranında hazırlanan örnekler için çok tekrarlı piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan deney düzeneği Şekil 1' de verilmiştir [8]. Piroliz deneyleri sonrasında elde edilen sıvı ürünlerin Gaz Kromotografisi ve Kütle Spektrometresi (GC-MS) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak karakterize edilmiştir. Sıvı ürünlerin yüzey fonksiyonel grupları Agilent marka cihazda 32 tarama ile 4000-400 cm-1 dalga sayısı aralığında incelenmiştir. GC-MS analizleri, Agilent marka 8890 model cihazda HP-5MS kolon kullanılarak 265°C enjeksiyon sıcaklığında 20°C/dk ısıtma hızı ile 17 dk sürede gerçekleştirilmiştir.

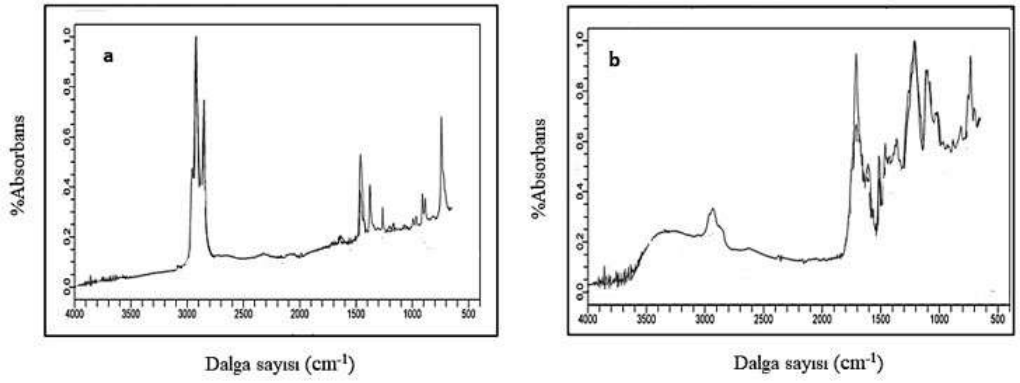


Şekil 1. Sabit yatak tipi piroliz deney düzeneği

Beklenen/Geçici Sonuçlar

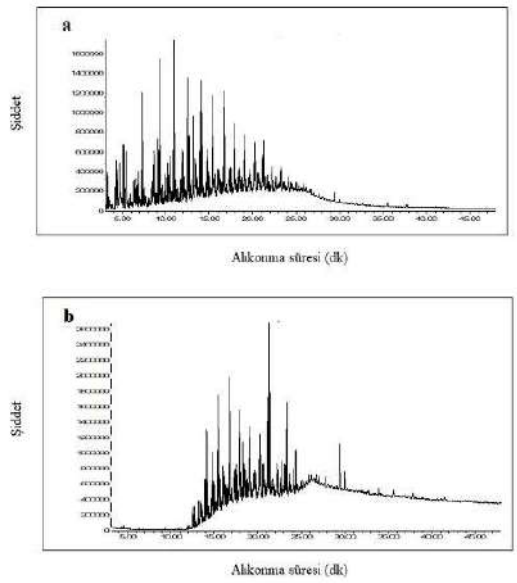
Karışımda biyokütle oranın artması ile piroliz sıvı ürün miktarının azaldığı belirlenmiştir. EPDM sıvı ürününün C10-C26 arasında alkan ve alken karışımından oluştuğu, ceviz kabuğu sıvı ürününün ise lignoselülozik yapısı nedeniyle fenolik bileşenlerce zengin olduğu belirlenmiştir.

%100 EPDM ve %100 ceviz kabuğu içeren hammaddeler kullanılarak elde edilen piroliz sıvı ürünlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 2'de gösterilmektedir. Şekil 2a'da yer alan sonuçlar incelendiğinde %100 EPDM ile elde edilen sıvı üründe 725-910 cm^{-1} dalga boyundaki titreşimlerin C=C bükülme bantlarına, 1633 cm^{-1} dalga boyundaki titreşimin ise C=C gerilme bantlarından kaynaklanan alken gruplarına, 2908 cm^{-1} dalga boyundaki titreşimin C-H gerilim bandı olan alkan gruplarına karşılık geldiği görülmüştür. %100 ceviz kabuğu sıvı ürününde (Şekil 2.b) 3550-3200 cm-1'de O-H gerilim bantlarının alkol ve fenol gruplarından kaynakladığı, 3000-2800 cm^{-1}'de C–H gerilim bandının alifatik gruplara karşılık geldiği, 1465-1450 cm^{-1}'de ise alkan gruplarının C-H bükülme bantlarından kaynaklandığı görülmüştür.



Şekil 2. Piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları a) %100 EPDM, b) %100 ceviz kabuğu

Şekil 3'de, %100 EPDM ve %100 ceviz kabuğu içeren hammaddeler kullanılarak elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS kromatogramları gösterilmektedir. Şekil 3'de elde edilen sonuçlara bakıldığında fenolik bileşenlerin biyokütle kaynağı olan ceviz kabuğundan kaynaklanmasının yanı sıra artık elastomerden kaynaklanan düz zincirli uzun karbon yapılarının meydana gelmesi çalışmanın gidişatı açısından beklenen ve istenen sonuçların alınmasında olumlu olmasını sağlamıştır. Şekil 3b'deki sıvı üründe en şiddetli pikleri fenolik bileşikler oluşturmaktadır. Sonuç olarak, pirolizde atık elastormerlerin tek başına ya da biyokütle ile birlikte yararlı ürünlere dönüştürülmesinde, dolayısıyla atık bertarafında gelecek vadeden önemli bir termokimyasal dönüşüm yöntemi olabileceği belirlenmiştir.



Şekil 3. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS kromatogramları a) %100 EPDM, b) %100 ceviz kabuğu

Anahtar Kelimeler: Atık elastomer, biyokütle, GC-MS, EPDM, piroliz, sıvı ürün

Kaynakça

[1] Da Silva, D. J., & Wiebeck, H. (2020). *Current options for characterizing, sorting, and recycling polymeric waste. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, 147776062091860.* https://doi.org/10.1177/1477760620918603

[2] Simon-Stőger, L., Varga, Cs., Greczula, E.,& Nagy, B. (2019). *A journey into recycling of waste elastomers via a novel type of compatibilizing additives,* eXPRESS Polymer Letters, 13, 5, 443–455. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.37

[3] Samir, A., Ashour, F.H., Hakim, A.A.A., & Bassyouni, M. (2022). *Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. npj Materials Degradation,* 6, 68. https://doi.org/10.1038/s41529-022-00277-7

[4] Lamba, P., Kaur, D.P., Raj, S., Sorout, J. (2022) *Recycling/reuse of plastic waste as construction material for sustainable development: a review*. *Environmental Science and Pollution Research,* 29, 86156–86179. https://doi.org/10.1007/s11356-021-16980-y

[5] Shu, X., & Huang, B. (2014). *Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview. Construction and Building Materials, 67, 217–224.* https://doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.11.027

[6] Fazli, A.,& Rodrigue, D. (2020). *Waste rubber recycling: A review on the evaluation and properties of thermoplastic elasyomers. Materials, 13, 3, 782.*

[7] Sana, K., Paraschiv, M., Kuncser, R., Tazerout, M., Prisecaru, M., Zagrouba, F. & Georgescu, I. (2014). *Managing the Environmental Hazards of Waste Tires, Journal of Engineering Design*, 20, January 1.

[8] Aygün, B. (2019). *Piroliz katı ürününün toprak düzenleyicisi olarak kullanımının araştırılması* (Master's Thesis, Eskişehir Teknik Üniversitesi)

FARKLI KÖMÜRLERİN KARBONİZASYONUNDA DEMİNERİLİZASYON SÜRECİNİN ETKİSİ

Esin Varol [1,*], Murat Kılıç [1], Gamzenur Özsin [2], Başak Burcu Uzun [3], Ayşe Eren Pütün [3] & Ersan Pütün [3]

[1] Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
[3] Kimya Mühendisliği Anadolu Üniversitesi
eapaydin@eskisehir.edu.tr

Özet

Ülkemiz kömür rezervlerinin büyük bölümünün yüksek kül içeriğine sahip olması uygulamada farklı sorunlara neden olmaktadır. Kül bileşiminde bulunan inorganiklerin çevreye olan zararlarını azaltmak ve kömürü karbon içeriğince zenginleştirmek için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Asit ve alkali çözeltiler ile uygulanan ön işlemler kömür zenginleştirme süreçlerinde kolay uygulanabilir yöntemler olarak dikkat çekmektedir. Bu çalışmada, farklı oranlarda kül içeriğine sahip ülkemiz kömürlerinin demineralizasyon ile zenginleştirilmesi ve asit/alkali ön işlemlerin kömürün karbonizasyon/piroliz süreçlerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. 0,112<Dp<0,224 mm parçacık boyutunda alınan kömür örneğine asit (3M HCl-3M H_2SO_4) ve alkali (3M NaOH) çözeltiler ile katı-sıvı ekstraksiyonu uygulanmıştır. H2SO4 ile uygulanan ön işlemde, kül oranı kütlece %39.98'den %26.05'e azaltılmıştır. Ham ve zenginleştirilmiş kömür örneklerinin nem, kül, uçucu madde miktarları ile yığın yoğunlukları belirlenmiş, inorganik bileşenleri XRF ile analiz edilmiştir. Örneklerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR spektroskopileri alınmış ve asidik ön işlem ile kalsiyum varlığından kaynaklanan kuvvetli titreşimlerin kaybolduğu gözlenmiştir. Termogravimetrik analiz ile inert ortamda karbonizasyon davranışları belirlenen örneklerde, alkali ön işlemin ısıl bozunma davranışını etkilemediği, asidik çözelti kullanıldığında ise 450 ^oC'de başlayan ısıl bozunmanın tek basamakta gerçekleştiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, asidik ön işlem ile ülkemiz kömürlerinin kül içeriklerinin azaltılarak, karbon içeriklerinin arttırabileceği saptanmış ve zenginleştirilmiş kömürlerin karbonizasyon ile yararlı katı ve sıvı ürünlere dönüştürülmesinin daha avantajlı olacağı görülmüştür.

Problem Durumu

Dünyada toplam kömür tüketimi yılda yaklaşık 4 milyar ton (4.0 × 109 ton)'dur. Kömür, elektrik üretimi, demir ve çelik üretimi, çimento üretimi gibi farklı endüstrilerde ve sıvılaştırma sürecinden sonra sentetik sıvı yakıt olarak kullanılmaktadır [1]. Enerji kaynağı olarak değerlendirildiğinde ise tüm olumsuzluklarına rağmen kömür son yıllarda dünyanın en hızlı büyüyen enerji kaynağı olmuştur [2]. Bunun nedeni kömürün göreceli sürdürülebilir ucuz bir kaynak olması ve gelecekte de hidrojen ve sıvı yakıt üretimi için potansiyel kaynaklardan biri olmasıdır [3]. Bu olumlu özelliklerinin yanı sıra, özellikle ülkemiz rezervlerinin büyük bölümünü oluşturan kömürün yüksek kül-inorganik içeriği uygulamada farklı sorunlara neden olmaktadır. Linyit, Türkiye'deki toplam kömür rezervinin %91,35'ini

oluşturmaktadır. Linyit rezervlerimizin kül içerikleri ise ağırlıkça %14 ile %36 arasında değişmektedir [4]. Yüksek kül içeriği kömürün sıvılaştırma, karbonizasyon/piroliz, gazlaştırma ve yanma gibi termokimyasal dönüşüm süreçlerinde sorun yaratmaktadır. Kül bileşiminde bulunan inorganiklerin çevreye olan zararlarını azaltmak ve kömürü karbon içeriğince zenginleştirmek için farklı yöntemler uygulanmaktadır [5,6]. Asit ve alkali çözeltiler ile uygulanan ön işlemler kömür zenginleştirme süreçlerinde kolay uygulanabilir demineralizasyon yöntemleri olarak dikkat çekmektedir [7, 8].

Yöntem

Kömür örnekleri asit ve alkali çözeltiler ile demineralizasyon işlemi uygulanarak zenginleştirilmiştir. 3 M H_2SO_4, HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak 0,112<Dp<0,224 mm parçacık boyutunda alınan kömür örneğine katı-sıvı ekstraksiyonu uygulanmıştır. Deneylerde sıcaklık 80 ºC, ekstraksiyon süresi ise 30 dk olarak seçilmiştir. İşlem sonrasında kömür örnekleri pH nötr olana dek sıcak su ile yıkanmış ve ardından etüvde kurutulmuştur. 3 farklı ham kömür ve en uygun koşullarda elde edilen demineralize kömür örneklerinin nem ve kül (ASTM D 3174) içerikleri, yığın yoğunlukları ve gerçek yoğunlukları (He piknometresi) belirlenmiştir. Kömür örneklerinden elde edilen küllerin bileşimi RigakuZSX Primus XRF cihazı ile belirlenmiştir. Elementel analizleri ise LECO 628 CHNS ile tamamlanmıştır. Farklı oranlarda kül içeriğine sahip olan kömürlere termogravimetrik analiz uygulanmıştır (Setaram Labsys Evo). 10 mg örnek 100 µL'lik alümina krozede tartılmıştır. Azot gazı ortamında örnek ortam sıcaklığından 1000ºC'ye 10ºC/dk ısıtma hızıyla ısıtılarak oluşan kütle kaybı kaydedilmiştir. Fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR spektrumları Thermo Nİcolet IS10 FTIR Spektrometresi kullanılarak alınmıştır. Bu amaçla katı örnekler için KBr pelletler hazırlanmış, spektrumlar 4000-400 cm-1 aralığında alınmıştır. Hammaddelerin yüzey morfolojileri Zeiss Supra 40 VP Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Türkiye Kömür İşletmelerinden (TKİ) temin edilen, üç farklı kül içeriğine sahip kömür örneklerinin ön ve kısa analizleri tamamlanmıştır.

Deneysel sonuçlara göre H_2SO_4 çözeltisi ile uygulanan demineralizasyon ile kömürün kül içeriğinin önemli ölçüde azaltıldığı saptanmıştır (Tablo 1). XRF ile NaOH kullanıldığında inorganik bileşenlerde büyük bir değişiklik olmadığı, silisyum ve alüminyumda azalma gözlenmiştir. Buna karşılık, asidik ön işlem uygulandığında kömür bileşiminde bulunan kalsiyumun giderildiği görülmektedir. Asidik ön işlem ile silisyum ve alüminyum oranlarında azalma sağlanamamıştır.

Tablo 1. Demineralizasyon sonrası kömür örneklerinin kül içerikleri (% ağırlıkça)

Kömür örneği	Kül içeriği (%)	Zenginleştirme sonrası kül (%)	Kül giderimi (%)
K1	8,5	5,3	37,65
K2	45,3	26,1	42,38
K3	79,1	65,5	17,19

FTIR spektrumlarından, NaOH ön işleminin kömürün yapısını çok değiştirmediği ve benzer fonksiyonel grupların yer aldığı görülmektedir. Özellikle 2517 cm^{-1}, 1799 cm^{-1}, 1428 cm^{-1} ve 874 cm^{-1}'de kalsit (Mg-$CaCO_3$) varlığından kaynaklanan kuvvetli titreşimlerin NaOH uygulamasının ardından halen yapıda olduğu dikkat çekmektedir. Asidik uygulama ile bu titreşim bantlarının kaybolması, ön işlemin kalsiyum gideriminde etkili olduğunu göstermektedir ve FTIR spektrumlarında gözlenen bu iyileştirme XRF sonuçları ile de uyumludur. Orta kalite kömürün (% 39 kül içeriğine sahip kömür), 3M'lık H_2SO_4, HCl ve NaOH ile kül giderimi ön işleminin ardından karbonizasyon davranışının önemli ölçüde değiştiği belirlenmiştir. Özellikle asidik ön işlem ile kömürün yaklaşık 450^oC sıcaklıkta maksimum bozunmasının gerçekleştiği ve iki aşamada gerçekleşen bozunmanın tek aşamaya indirgendiği görülmektedir. 1000 ^oC son sıcaklıkta toplam kütle kaybı kömür örneğinde % 37,3 iken, asit ön işlem uygulanan örneklerde H_2SO_4 ve HCl için bu değer sırasıyla % 30,3 ve % 26,9 olarak belirlenmiştir. NaOH ile ön işlem uygulandığında kömürün karbonizasyon sürecinin değişmediği saptanmış olup, toplam kütle kaybı % 38,9 olarak kömür örneğine benzer bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kömür, Asit/alkali Ön işlem, demineralizasyon, TGA, karbonizasyon

Kaynakça

[1] Speight, J.G. (2013). The Chemistry and Technology of Coal, Third Edition. CRC Press, Taylor and Francis Group.United States of America.

[2] World Coal Association, Coal Facts: Coal's Contribution, https://www.worldcoal.org/ (Erişim Tarihi: 04.07.2023)

[3] Miller, B.G. (2005). CHAPTER 2 - Past, Present, and Future Role of Coal,Editor(s): Bruce G. Miller, In Sustainable World, Coal Energy Systems, Academic Press,Pages 29-76, ISBN 9780124974517.

[4] Kömür Arama Araştırmaları, http://www.mta.gov.tr (Erişim Tarihi: 04.07.2023)

[5] Shaobin L., Bo C., Wenrong C., Wenhua L., Sheng W. (2012). Study on Clean Coal Technology with Oil Agglomeration in Fujian Province, Procedia Engineering, 986 – 992.

[6] Borthakur P.C., Mukherjee S. (2003). Effect of Leaching High Sulphur Subbituminous Coal by Potassium Hydroxide and Acid on Removal of Mineral Matter and Sulphur, Fuel. 82, 783 – 788.

[7] Bolat E., Sağlam S., Pişkin S. (1998). Chemical Demineralization of a Turkish High Ash Bituminous Coal, Fuel Processing Technology. 57, 93 - 99.

[8] Behera S.K., Chakraborty S., Meikap B.C. (2018). Removal Of Ash From Low Grade Indian Coal by Chemical Leaching Technique, Mineral Processing adn Extractive Metallurgy Review, 39 (1) : 55-67.

BİYO-ESASLI PVC KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE KABLO ÜRETİMİNDE KULLANIMI

Fatma Sevde Duman [1,*], Gülşah Özalp [2], Halil Can Uğraşkan [1], Hasret Anıl Bahçekapılı [2] & Serkan Emik [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Ar-Ge 2M Kablo
sevdedumann43@gmail.com

Özet

Polivinil klorür (PVC) sağlam, hafif, güçlü ve mükemmel yalıtım özelliklerine sahip bir polimerdir. Kablo yapısında izolasyon, dolgu ve kılıf katmanlarında kullanılır. Doğası sonucu yağ, asit ve alkali dayanımına sahiptir ve katkı maddeleri kullanımı ile özellikleri geliştirilebilir. Alev dayanımına sahip olmasına karşın, bir yangın esnasında yoğun duman ve korozif gaz çıkarttığından genelde yangına dayanıklı kablolarda kullanılmaz. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 80°C'da olan PVC'nin kablo üretiminde kullanılabilmesi için, nihai malzeme karışımlarınında plastikleştiricilerin kullanılması gerekmektedir (1). Plastikleştirici katkı maddeleri, plastiklerin Tg, eriyik viskozitesi, ve elastik modülünü düşürerek proses edilebilirliğini geliştiren, esneklik ve elastiklik sağlayan katkı maddeleridir. (2)

Fosil kaynaklardan üretilen PVC, kablo üretiminde yoğun şekilde kullanılmakla birlikte günümüzün güncel ve önemli konularından yeşil kimya ve karbon ayak izi azaltılması konularında yetersiz kalmaktadır. PVC karışımların hazırlanmasında kullanılan birçok plastikleştirici için de benzer durum söz konusudur. Avrupa Komisyonu tarafından 2019 yılında Avrupa Yeşil Mutabakatının yayınlanması ile bu konular daha da önem kazanmıştır.

Bu çalışmada, kablo üretimde karbon ayak izini azaltmak amacı ile biyo-esaslı PVC karışımları hazırlanması ve kablo üretimdeki performanslarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, PVC karışımların hazırlanmasında kullanılan fosil kaynaklı hammadde ve katkı maddeleri yerine biyo-esaslı hammaddeler ile çalışılmıştır. Hazırlanan karışımların kablo üretiminde kullanımı ve nihai ürünlerin fiziko-mekanik özellikleri incelenmiş, karbon ayak izi hesaplamaları yapılmıştır.

Problem Durumu

Aralık 2019'da Avrupa Birliği yeni dönem komisyonunun oluşturulmasının hemen ardından Avrupa Komisyonu, Avrupa Birliği ekonomisini daha sürdürülebilir ve daha yeşil bir seviyeye çıkarmayı amaçlayan iddialı bir politika paketi olan Avrupa Yeşil Mutabakatını tanıtmıştır. AB yeşil mutabakat eylem planı kapsamında ilk olarak doğaya ait kaynakların ölçülü bir şekilde kullanılması ve iklim krizine neden olan salınımların minimuma indirilmesi hedeflenmektedir. (3) Bu bağlamda Yeşil Mutabakat Çağrılarına kulak vermek, çevre düzenlemeleri konusunda bilgilenmek, dönüşen ve değişen dünya gündemine zamanından önce uyum göstermek adına çok önemlidir.

Kablo sektöründe PVC yoğun olarak kullanılmaktadır. PVC karışımları, fosil kaynaklı PVC tozu ve istenen özellikleri karşılayacak katkı maddelerinin karıştırılması ile hazırlanır. Türkiye kablo sektörü Avrupa'ya kayda değer bir miktarda ihracat yaptığından, yönetmelikler yakından takip edilmektedir. Yeşil Mutabakat hâlihazırda fosil kaynakların kullanımını tamamen kabul etmeyen bir yönerge olmasa da ilerleyen zamanlarda böyle bir adım atılacağı öngörülmektedir. Şimdiden hem karbon ayak izini düşürmek hem de yönetmeliklere uymak adına biyo esaslı reçeteler geliştirilmeli ve kabloda istenen sınıf için kullanılabilir hale getirilmelidir.

Yakın zamana kadar PVC kompaund reçetelerinde en çok tercih edilen plastifiyanlar ftalat esterleri olmakla birlikte, kemirgenler ve insanlar üzerinde yapılan laboratuvar çalışmaları sonucunda ftalatların insan sağlığına ciddi zararları olduğunun belirlenmesi sonrası ftalat içermeyen plastifiyanların kullanımı hızla artmış ve sektöre hâkim olmuştur. Günümüzde en yoğun kullanılan plastifiyanlar di-isodesil ftalat (DIDP), di-2-etilhekzil ftalat (DEHP), di-oktil tereftalat (DOTP) vb olup, bunların tümü fosil kaynaklı ürünlerdir (4).

Bu çalışma kablonun kılıf aşamasında kullanılmak üzere biyo esaslı PVC reçetesi geliştirilmesi ve kablo üzerindeki performansının incelenmesi amacı ile yapılmaktadır. Çalışma kapsamında, biyo-esaslı PVC ve yine biyo kaynaklardan elde edilmiş plastifiyanlar kullanılarak kablo üretiminde kullanılabilecek karışımlar hazırlanmış, bunların kablo üretim sürecindeki (örneğin ekstrude edilebilirlik vb) performansları ve nihai ürün özellikleri belirlenerek, konvansiyonel PVC karışımların performansları ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan PVC karışımlarının karbon ayak izinin, konvansiyonel karışımlara göre >%60 oranında azaltılabileceği belirlenmiştir.

Yöntem

Gerçekleştirilen literatür ve pazar araştırmaları sonrasında, tall yağından elde edilen naftanın işlenmesi ile üretilen ve karbon ayak izi fosil eşleniğine göre %90 oranında azaltılmış biyo esaslı PVC üretiminin var olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kablo sektöründe yoğun şekilde kullanılan DOTP plastikleştiricisi yerine biyo-esaslı epokside soya yağı plastifiyanı kullanılacaktır. Yeni temin edilecek biyo-esaslı hammaddelerin nihai ürün üzerindeki performans etkileri net bilinmediğinden, standart bir PVC kompound reçetesine alternatif bir seri reçete çalışması yapılacaktır. Bu hammaddeler ile hazırlanacak kompaundların ön şart olarak EN 50363-4-1 standardınca TM1 ve IEC 60502-1 standardınca ST2 sınıfını karşılaması gerekmektedir.

PVC karışımları, laboratuvar ölçekli melt mikserde yapılıp granül haline getirilecektir. Kompaundlardan test plakaları hazırlanacak ve plakalar üzerinde ilgili uluslararası standartlarca yaşlandırma öncesi ve sonrası kopma uzaması ve çekme mukavemeti, yoğunluk ve eriyik akış indeksi (MFI) değerleri belirlenecektir. Ardından inşaat sektöründe tercih edilen kontrol kablolarından LIYY kodlu kabloyu oluşturmak üzere 2MPVC-Bio kodlu kompaund dış kılıf olarak ekstrüde edilecektir. Kablo yapısı izole, büküm ve kılıf aşamalarından oluşmaktadır. Üretilen kablolara sınıf testleri yapılarak (IEC/EN 60811-501 standardınca kopma uzaması ve çekme mukavemeti ölçümü, IEC/EN 60811-409 standardınca kütle kaybı testi, IEC/EN 60811-509 standardınca ısı şoku testi ve IEC/EN 60811-504 standardınca düşük

sıcaklıkta büküm testi), biyo-esaslı kablonun performansı, standart bir PVC kablo ile karşılaştırmalı olarak incelenecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Biyo-esaslı PVC ve plastikleştirici katkı maddesinin işleme özellikleri ve nihai ürünün performansını nasıl etkileyebileceği bilinmediği için öncelikle uygun malzeme sınıfı özellikleri kazandırılacak şekilde formülasyon çalışmaları gerçekleştirilecektir. Bu doğrultuda, PVC karışımlarının EN 50363-4-1 standardınca TM1 ve IEC 60502-1 standardınca ST2 sınıfını karşılaması beklenmektedir. Formülasyonlarda kullanılan plastikleştirici, dolgu ve özellik verici katkı maddelerinin miktarları değiştirilerek gerek sınıf testlerinin karşılanması gerekse ürünlerin ekstrüzyon sırasındaki davranışınları mevcut proses parametreleri üzerinden optimize edilecektir. Hazırlanan biyo-esaslı karışımların, fosil kaynaklardan üretilen ve standart olarak belirlenen mevcut PVC kompaund ile yakın sıcaklık profilinde işlenebilmesi beklenmektedir. (5)

Kablo üzerinde kılıf malzemesi olarak kullanıldıktan sonra yapılan elektriksel, mekanik ve kimyasal testleri de geçmesi beklenmektedir. Bunlardan bazıları yüksek gerilim (IEC 60502-1), yalıtım direnci 20 ºC (EN 50395), kopma uzaması ve çekme mukavemeti (IEC/EN 60811-501) ve kütle kaybı (IEC/EN 60811-409) testleridir. TM1 sınıfını karşılaması için beklenen değerler; çekme mukavemeti 12.5 N/mm2, kopma uzaması %125 iken yaşlanma sonrası değişim %±20 kadardır. ST2 sınıfını karşılaması için beklenen değerler; çekme mukavemeti 12.5 N/mm^2, kopma uzaması %150 ve yaşlanma sonrası değişim %±25 kadardır.

Çalışma sonucu istenen granül elde edildiği ve testlerden başarıyla geçtiği takdirde daha yüksek özelliklere sahip (UV dayanımı, hidrokarbon dayanımı, düşük sıcaklık dayanımı, düşük duman yoğunluğu) reçeteler için de biyo-esaslı PVC ve plastikleştirici katkı maddesi kullanımına geçilebilir.

Yeşil Mutabakatın yürürlüğe girmesi ile Avrupa'ya ihracat yapan üretici firmalara bazı yaptırımlar olacağı öngörülmektedir. Bu çalışmanın çıktısı olan kabloda kullanılacak biyo-esaslı PVC karışımlarının karbon ayak izinin, konvansiyonel karışımlara göre >%60 oranında azaltılabileceği beklenmektedir. Bu sonuç özellikle Avrupa piyasasında yer alan kablo firmaları için olumlu sonuçlar yaratma potansiyeline sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Biyo-esaslı malzeme, PVC, kablo

Kaynakça

(1) Tian, Chunming., Wang, Hai., Liu, Xiulan., Ma, Zhiguang., Guo, Huazhi., Xu, Jianzhong,. "Flame retardant flexible poly(vinyl chloride) compound for cable application". Journal of Applied Polymer Science / Volume 89, Issue 11, 3137-3142 (September 11, 2003) https://doi.org/10.1002/app.12507

(2) Li, P.; Wang, Y.; Mao, X.; Jiang, Y.; Liu, J.; Li, J.; Wang, J.; Wang, R.; She, J.; Zhang, J.; Yang, J.; Liu, Y.; Liu, P. J. Polym. Test. 2017, 6, e322.

(3) Küçük, Gülay., Yüce Dural, Betül., "Avrupa Yeşil Mutabakatı ve Yeşil Ekonomiye Geçiş: Enerji Senaryoları Üzerinden Bir Değerlendirme". Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi /Cilt 22, Sayı 1, 137-156 (2022)

(4) Hosney, Hadeel., Nadiem, Bassant., Ashour, Ibrahim., Mustafa, Ibrahim., El-Shibiny, Ayman. "Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer". Journal of Applied Polymer Science / Volume 135, Issue 20 / 46270 (May 20, 2018) https://doi.org/10.1002/app.46270

(5) Bocqué, Maëva., Voirin, Coline., Lapinte, Vincent., Caillol, , Sylvain., Robin, Jean-Jacques. "Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties". Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry / Volume 54, Issue 1, 11-33 (January 1, 2016) https://doi.org/10.1002/pola.27917

SİLİKON KAUÇUK ESASLI MALZEMELERDE HUNTİT DOLGUSUNUN ALEV GECİKTİRİCİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN KABLO UYGULAMALARINDA İNCELENMESİ

Halil Can Uğraşkan [1,*], Mesut Can [2], Fatma Sevde Duman [1], Hasret Anıl Bahçekapılı [2] & Serkan Emik [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Ar-Ge 2M Kablo
halilcanugraskan5@gmail.com

Özet

Silikon kauçuk, yangına karşı direnç, mukavemet, esneklik, kimyasallara direnç, termal kararlılık, hidrofobiklik, dielektriksel özellikler, hava koşullarına dayanım ve biyo-uyumluluk gibi özelliklere sahip organik/inorganik hibrit makromolekül polimerdir. Elastomerdir ve sınıfındaki çoğu malzemeye göre yüksek performans gösterir. Mevcut özellikleri ve özellik iyileştirmesinin göreceli kolay olması, silikon kauçuğun sanayide kullanımını önemli ölçüde artırmaktadır. [1]

Silikon kauçuk, mineral yapısı nedeniyle yangına dayanıklı kablo üretiminde devre bütünlüğünü sağlamak için yalıtım malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Düşük dumanlı sıfır halojen (LSZH) özelliğine sahip olup yanma reaksiyonu sonucunda zehirli gaz salınımı olmamaktadır. [2]

$Mg_3Ca(CO_3)_4$ formülüne sahip huntit, doğada hidromagnezit ile karışık olarak kayaç tipinde bulunan karbonat bileşiği olup, modern öğütme teknolojisi ile istenilen tanecik boyutlarında üretilebilmektedir. >240°C sıcaklıklarda kimyasal bağlı H_2O ayrılması ile başlayan dekompozisyon, yüksek sıcaklıklarda (450-800°C) CO_2 ayrılması ile fiziksel olarak kararlı Mg ve Ca oksit yapısında kül oluşturur. [3]

Yapısında bulunan Si elementi nedeniyle yanma sonucu yüksek oranda kül oluşturan silikon kauçuğa, fiziksel olarak kararlı yüksek kül oluşturma özelliği olan huntitin eklenmesiyle, kablo uygulamalarında yanma direnci arttırılmış ve gerekli fiziksel kalite testlerini karşılayabilecek ürünler üretilebilir.

Bu çalışmada, kablo üretiminde kullanımına uygun, standart silikon malzemeye göre yanma özellikleri iyileştirilmiş silikon kauçuk hamurları hazırlanmış, takiben kablo üretimi yapılarak nihai ürünlerin fiziko-mekanik özelliklerinin yanında yangın performans özellikleri incelenmiştir.

Problem Durumu

Endüstriyel uygulamalarda ve özellikle dâhili ortamlarda sinyal iletimi için kullanılan kablolarda esneklik ve yangın performansı büyük önem arz etmektedir. Bu tip kabloların izolasyonunda kullanılan polimer malzemenin düşük maliyetli ve standartları karşılayacak özelliklere sahip olması

gerekmektedir. Silikon hamur reçetesi içerisinde çoğunlukla kullanılan kuvars dolgusu yerine, maliyet iyileştirmek, olası gümrük ve tedarikçi sorunlarının önüne geçmek, alev geciktirici özellik eklemek ve bu iyileştirmelerin hepsini içeren tek bir katkı malzemesini kuvarsa alternatif dolgu malzemesi olacak şekilde aramak esas problemdir. İçerisinde dolgu malzemesi olarak kuvars kullanılan basit bir silikon reçetesinin kablo üzerindeki yangın performansı; yatay alev (BS 6387 C, IEC 60331-21), su altında elektriksel devamlılık (BS 6387 Cat W) ve alev altında mekanik darbe testlerinden (BS 6387 Z) olumsuz sonuçlanmaktadır. Dolgu malzemesi dışında reçete içerisine eklenen alev geciktirici katkılar hamur maliyetini doğrudan etkilediği için alev geciktirici özelliğin düşük maliyetli bir dolgu malzemesi tarafından sağlanması ticari açıdan büyük avantaj sağlayacaktır. Çalışma başarılı olduğu takdirde ülkemizde 2.000.000 ton sondajlarla belirlenmiş görünür rezerv, yaklaşık 10.000.000 ton muhtemel+mümkün rezerv potansiyeli bulunan huntit mineralinin [3] yeni bir kullanım alanı gösterilmiş olacaktır.

Yöntem

Araştırmalar literatür taraması ile başlamış ve edinilen bilgiler ışığında silikon hamur reçetesi oluşturmak, silikon hamuru üretmek ve ekstrüzyon teknolojisi ile kablo üzerine uygulamak, analiz ve kalite testlerinin yapılması aşamalarıyla gerçekleşmiştir.

Literatürde PVC, PP, EVA, EPR polimerlerine huntit/hidromagnezit dolgusunun ilave edilmesiyle alev geciktirici özellik ve mekanik özellikler incelenmiştir. [4] [5] [6] Literatür araştırması elektronik ortamda bulunan makale, tez ve patentler taranarak yapılmıştır. Hammadde araştırması ile malzemeler bulunduktan sonra prototip üretimleri yapılarak performans testleri yapılmıştır. Farklı miktarlara huntit ihtiva eden (20, 25 ve 30 phr) üç reçete hazırlanmış ve silikon hamur örnekleri ikili silindirik mil sisteminde üretilmiştir. Kablo izolasyon sürecinde damarlar silikon ekstrüzyon hatlarında üretilmiştir. Silikon hamurların vulkanizasyon özelliklerinin belirlenmesi için reometre analizi gerçekleştirilmiştir. 180ºC'de 6 dk, 150 MPa basınç altında hazırlanan test plakalarından hazırlanan örnekler üzerinden ise sertlik (Shore A) ve yoğunluk ölçümü, çekme-kopma testleri gibi standart fiziko-mekanik özellikler belirlenmiş, IEC/EN 60811-401,IEC/EN 60811-501 kapsamında yaşlanma testleri uygulanmıştır. Yangın performans testleri kapsamında limitleyici oksiyen indeksi (LOI), ve BS 6387 C, IEC 60331-21 standartlarına uygun yangın testleri gerçekleştirilirmiştir. Malzemeler oda sıcaklığında 5 saat şartlandırmak dışında herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Minelco UltraCarb™ LH15C kodlu huntit-hidromagnesit partiküllerine OHAUS marka MB45 model nem ölçer cihazı ile Nem analizi gerçekleştirilmiştir. Huntit taneciklerinin nem oranı %0.57 olarak belirlenmiştir.

Silikon hamuru reometre analizi sonucunda elde edilen MH (Maksimum tork), ML (Minimum tork), T10 (%10 pişme derecesine ulaşma süresi), T50 (%50 pişme derecesine ulaşma süresi), T90 (%90 pişme derecesine ulaşma süresi), ts2 (Pişme başlangıcı zamanı)[S1] değerleri üç hamur için aşağıdaki tabloda verilmiştir.

	MH (dN-m)	**ML (dN-m)**	**Ts2 (m:s)**	**T10 (m:s)**	**T50 (m:s)**	**T90 (m:s)**
2M204	15,889	4,521	00:22	00:21	00:28	00:49
2M205	xx	xx	xx	xx	xx	xx
2M206	16,821	4,716	00:22	00:21	00:28	00:50

Shore A sertlik ölçümü Zwick&Roell marka 3130 model Shore A Hardness Analyzer ile gerçekleştirilmiştir. 2M204, 2M205 ve 2M206 hamurları için Shore A sertlik değerleri sırasıyla 62, XX, 66 olarak ölçülmüştür.

2M kablo yangın laboratuvarlarında LOI testi gerçekleştirilmiş ve 2M204, 2M205 ve 2M206 hamurları için LOI değerleri sırasıyla %28, %XX ve %30 olarak tespit edilmiştir.

Mekanik özelliklerin ölçümü için Marestek marka M_gps_01 model Hot Press cihazı ile hamur örnekleri 180°C sıcaklıkta 6 dakika vulkanize edilerek 3mm kalınlığında plakalar üretilmiştir. Plakalardan çıkarılan Halter numunelere ve 1.5 mm2 izole damara Zwick&Roell marka 005 model ekstansometre cihazı ile her hamura 5 tekrar mekanik mukavemet testi yapılmıştır. Ekstansometreden alınan medyan değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

	2M204	2M205	2M206
Çekme dayanımı (N/mm^2) Halter numune	9,600	xx	8,450
Kopma Uzaması (%) Halter numune	403,690	xx	367,770
Çekme dayanımı (N/mm^2) İzole	7,780	xx	6,440
Kopma Uzaması (%) İzole	368,710	xx	459,500

BS 6387 C ve IEC 60331-21 standartlarınca yangın testleri yapılmıştır ve olumlu sonuçlanmıştır.

IEC/EN 60811-401,IEC/EN 60811-501 standartlarınca yaşlandırma sonrası ekstansometre testleri yapılmıştır ve 2M204 hamuru için olumlu, 2M206 hamuru için olumsuz sonuçlanmıştır.

Ülkemizde yüksek miktarlarda bulunan, düşük maliyetli malzemelerin katkı malzemesi olarak kullanımının önemi her geçen gün artmaktadır. Bu çalışma sonucunda ülkemizde 10.000.000 tona yakın rezervi bulunan huntit mineralinin kablo endüstrisinde silikon kauçuk esaslı malzemelerde dolgu maddesi olarak kullanıldığında malzemeye alev geciktirici özellik kattığı gözlemlenmiştir. Alev geciktirici özelliğin, mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemeyen ve düşük maliyetli bir dolgu malzemesi tarafından sağlanması ticari açıdan büyük önem arz etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Huntit, Silikon, Silikon kauçuk, Alev geciktirici, Kablo, Yangın Testi

Kaynakça

[1] Yue Y., Zhang H., Zhang Z., Chen Y., Polymer - filler interaction of fumed silica filled polydymethylsiloxane investigated by bound rubber, Composite Science and Technology, 86, 1-8, 2013.

[2] Sarıbatur, Umay Tuana., "Kablo Endüstrisi İçin Aleve ve Yağa Karşı Dirençli Kauçuk Hamuru Geliştirilmesi" Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, 2019

[3] Yücel Bayram, M., Gül Özgen, (2017) Dünyada ve Türkiye'de Huntit Maden Tetkik ve Arama Müdürlüğü; (4) https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/Huntit.pdf

[4] Hollingbery, L. A., & Hull, T. R. (2010). The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite – A review. *Polymer Degradation and Stability*, *95* (12), 2213–2225.

https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.019

[5] Zakut, Merve. Effects Of Huntıte / Hydromagnesıte On Capacıty Of Flame Retardancy, Mechanıcal And Physıcal Propertıes Of Polypropylene, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2012

[6] Kirschbaum GS. Huntite / hydromagnesite e mineral flame retardants as alternative and complement to metal hydroxides. In: Proceedings flame retardants '98. London. 1998. p. 151 - 161.

KÜKÜRT VE FOSFOR EŞ KATKILI KARBON KUANTUM NOKTA SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mütahire Tok [1], Çisem Kırbıyık Kurukavak [1,*] & Tuğbahan Yılmaz [2]

[1] Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
[2] Elektrik ve Enerji Konya Teknik Üniversitesi
ckirbiyik@ktun.edu.tr

Özet

Kuantum noktalar 2–10 nm boyutunda oldukça yüksek floresans kuantum verimine sahip nanomalzemelerdir. Hetero-atom katkılama işlemi olmaksızın karbon kuantum noktaların (KKN) yapısının büyük çoğunluğunu karbon (C) atomu ve daha az miktarda hidrojen (H) ve oksijen (O) atomları oluşturmaktadır. KKN'lar üzerine yapılan çalışmaların çok büyük bir çoğunluğu biyo-görüntüleme ve kimyasal/biyolojik algılama tekniklerinde kullanılmak üzere basit ve uygun maliyetli KKN' ların geliştirilmesi hakkındadır. KKN' ların suda iyi çözünebilirliği, düşük toksisitesi, yüksek biyouyumluluğu, ucuz maliyeti, kolay sentezlenebilirliği ve yüksek iletkenliği gibi benzersiz özellikleri teknolojik uygulamalara entegrasyonunda büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Hetero-atomlarla KKN' ların katkılanması sonucunda hetero-atomun tipine bağlı olarak optik ve elektriksel özellikleri değiştirilebilir. Yapılan ön çalışmalar sonucunda üretilen katkılı KKN'ların katkısız KKN' lardan farklı optik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu optik farklılıklar enerji bant aralığı gibi elektriksel özellikleri de etkilemektedir. Yapılan çalışma kapsamında kükürt ve fosfor eş katkılı KKN' ların (S,P-KKN) sentezlenmesi ve morfolojik, yapısal ve optik özelliklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Maksimum absorbans ve emisyon değerleri sırasıyla 300 nm ve 420 nm'de tespit edilmiştir.

Problem Durumu

Karbon kuantum noktaları (KKN)/karbon nanodotları, yaklaşık 2–10 nm aralığında bir boyuta sahip olan yeni bir floresan karbon nanomalzeme sınıfıdır. Nano yapılı olmalarından dolayı önemli optik, yapısal, elektriksel ve manyetik özellikler göstermeleri nedeniyle son yıllarda pek çok alanda karbonlu malzemeler arasında oldukça dikkat çekmektedir. Bu nedenle sensörler, atık su arıtımı, fotokataliz uygulamaları, yenilenebilir enerji alanı, akıllı ilaç salınımı ve tıbbi görüntüleme gibi medikal alanlar da dahil olmak üzere kadar pek çok alanda kullanılabilen mükemmel nano malzemelerdir. Bununla birlikte, farklı uygulama alanlarında kullanılan son zamanlarda geliştirilen KKN' lar (özellikle katkılı/ortak katkılı) hakkında konsolide çalışmalar üzerine ciddi bir eksiklik vardır. Hetero-atomların KKN' lara katkılanmasıyla seçilen hetero-atomun türüne bağlı olarak malzemenin optik ve elektriksel özelliklerinde iyileştirme yapılabilir. Yapılan çalışmada olduğu gibi kükürt (S) ve fosfor (P) gibi iki atomun KKN'lara katkılamasıyla elde edilen yeni malzemenin elektronik ve optik özellikleri değiştirdiği bilinmektedir. Bu kapsamda yapılan çalışmada hidrotermal yöntem kullanılarak S ve P eş katkılı KKN'ların sentezi yapılmıştır. Sentezi yapılan S,P-KKN'ların karakterizasyonu için SEM, UV-

Visible ve fotolüminesans teknikleri kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyonlardan alınan sonuçlar yorumlandığında sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmüştür.

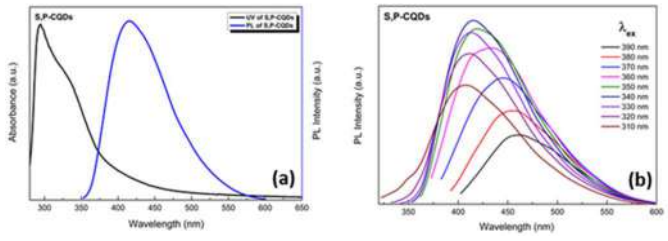
Yöntem

S,P-KKN' ların başarılı sentezi için 8 gr sitrik asit (VWR, %99.5), 0,8 gr tiyoglikolik asit (Merck, ≥ %95,0, d=1,32 g/mL), 0,8 g derişik fosforik asit (Merck, %85,0, d=1,71 g/mL) ve 20 mL saf su ile 30 dk boyunca karıştırılarak tamamen çözünme sağlanmıştır. Ardından otoklava yerleştirilerek 180°C' ta 12 saat hidrotermal reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Karbonlaşma reaksiyonunun sonunda elde edilen siyaha yakın karışım KKN' ların elde edildiğini göstermektedir. Saflaştırma için elde edilen çözelti 6000 devirde 30 dakika boyunca santrifüj edilerek çözücüden uzaklaştırılmış ve kalıntı ultra saf su ile yıkanmıştır. Santrifüj ve yıkama işlemleri en az 3 defa tekrarlanarak reaksiyon sonrası ortamdaki safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Ardından 24 saat 80 °C'de etüvde kurutulmuş ve kullanılmak üzere buzdolabında muhafaza edilmiştir. Karakterizasyonlara başlamadan önce karanlık ortamda UV ışık altında floresansına bakılmıştır. Güçlü floresans özelliği KKN'ların istenilen boyutta başarıyla sentezlediğini göstermektedir. Farklı hetero-atom katkılama işleminin nasıl etki ettiğini anlamak için, KKN' ların boyut, homojen dağılım ve yapısal analizleri farklı karakterizasyon teknikleri yardımıyla incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

S,P-KKN' lardaki hetero-atom katkılama oranının belirlenmesi için SEM-EDX haritalama tekniği kullanılmıştır. EDX analizinde hetero-atom katkılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Buna göre S,P-KKN' ların düşük oranda sülfür (%5,67) ve fosfor (5,80) heteroatom katkısı içerdiğini ve %25,42 karbon ile %61,11 oksijen elementi bulundurduğunu göstermektedir.

S,P-KKN çözeltisinin optik özellikleri UV-Vis absorpsiyonu ve PL spektroskopisi ile ölçülmüştür. Şekil 1' de UV-Vis absorbans ve PL spektrumları verilmiştir. Maksimum absorbans ve emisyon değerleri sırasıyla 300 nm ve 420 nm'de tespit edilmiştir. S,P-KKN' ların PL özelliklerini değerlendirmek için, uyarma dalga boyu 10 nm'lik sabit bir artışla 310 ila 390 nm arasında değişen farklı uyarma dalga boylarıyla ayrıntılı bir PL çalışması gerçekleştirilmiştir. PL maksimumları, beklendiği gibi artan uyarma dalga boylarıyla 400 nm ila 467 nm arasında değişmiş ve düzenli olarak kırmızıya kaymıştır [4]. Bu uyarılmaya bağlı davranış, S,P-KKN parçacıklarının çeşitli boyutları ve yüzey durumlarının dağılımı ile ilgili olabilir [5,6,7].



Şekil 1. (a). S,P-KKN'ların UV-Vis absorpsiyon ve PL spektrumu ve (b) farklı uyarma dalga boylarında PL emisyon spektrumları.

Heteroatom katkılı KKN' ların arttırılmış fotolüminesans ve etkili elektron transfer kabiliyeti elektronik dahil ince film gibi pek çok alanda kullanımlarını ön plana çıkarmaktadır.

Literatürde hetero-atom katkısız KKN' ların kuantum verimliliğin %10'dan düşük olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla, her iki hetero-atomla katkılamanın KKN' ların kuantum verimliliğini arttırmış olduğu ifade edilebilir. Bu sonuç S,P-KKN' larda S ve P atomu katkılanmasının, özellikle uyarılmış durumda, yük transferi için bir itici güç olduğunu göstermektedir . Bu nedenle, S,P-KKN' ların polimer ve perovskit güneş hücrelerinde değerlendirildiğinde enerji dönüşüm verimliliği gibi performans parametrelerinin iyileştirilmesine katkı sağlayacağı ön görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Karbon kuantum nokta, hetero-atom katkılama, floresans

Kaynakça

1. Yılmaz, T., The hydrothermal synthesis of blue-emitting boron-doped CQDs and its application for improving the photovoltaic parameters of organic solar cell. Turkish Journal of Chemistry, 2021. 45(6): p. 1828-1840.

2. Zhang, F., et al., Photoluminescent carbon quantum dots as a directly film-forming phosphor towards white LEDs. Nanoscale, 2016. 8(16): p. 8618-8632.

3. Kalaiyarasan, G., J. Joseph, and P. Kumar, Phosphorus-doped carbon quantum dots as fluorometric probes for iron detection. ACS omega, 2020. 5(35): p. 22278-22288.

4. Omar, N.A.S., et al., A Review on Carbon Dots: Synthesis, Characterization and Its Application in Optical Sensor for Environmental Monitoring. 2022. 12(14): p. 2365.

5. Ding, H., et al., Surface states of carbon dots and their influences on luminescence. 2020. 127(23): p. 231101.

6. Fan, Z., et al., Surrounding media sensitive photoluminescence of boron-doped graphene quantum dots for highly fluorescent dyed crystals, chemical sensing and bioimaging. Carbon, 2014. 70: p. 149-156.

7. Pan, D., et al., Observation of pH-, solvent-, spin-, and excitation-dependent blue photoluminescence from carbon nanoparticles. Chemical Communications, 2010. 46(21): p. 3681-3683.

BİYOUYUMLU VE BİYOBOZUNUR JANUS YAPILI HİBRİT TAŞIYICILARIN TASARIMI VE KARAKTERİZASYONU

Burcu Ökmen Altaş*, Furkan Kolay, Gökçe Dicle Kalaycıoğlu & Nihal Aydoğan

Kimya Mühendisliği Hacettepe Üniversitesi
burcu.okmen@hacettepe.edu.tr

Özet

Biyouyumlu özellikler gösteren polimer ve lipit malzemeler kullanılarak hazırlanan nanopartiküller, ilaç taşıyıcı sistemler olarak birçok hastalığın tedavisinde ilgi çekici bir hale gelmiştir [1]. Özellikle boyut, geometri, yüzey yükü ve üretim tekniği gibi ayarlanabilir özellikleri sayesinde, tedavi edilmek istenen hastalık türü için gerekli ilaca en uygun taşıyıcı sistemi seçme fırsatı sunmaktadır. Bu çalışmada, aktif bileşikleri aynı anda çok fazlı sistemlere kapsülleme yeteneği, ayarlanabilir yapı, yüzey özellikleri ve yüksek yüzey alanı gibi akıllı avantajları nedeniyle büyük ilgi gören yeni, çok işlevli, biyolojik olarak parçalanabilir anizotropik mikro/nanoyapı formülasyonları sunuyoruz. Ayrıca, bu yapılar, özel bölmelerinden bağımsız salım kinetikleri ile sıralı salım sunarken, geleneksel taşıyıcı sistemler, farklı fizikokimyasal özelliklere sahip birden fazla antikanser ilacın eşzamanlı kapsüllenmesini ve salımını yeterince sağlayamaz [1]. Janus benzeri nano/mikro yapı formülasyonları hazırlamak için nispeten kolay bir teknik olan ve biyouyumlu koşulları içeren "çözücü buharlaştırma yöntemini" kullandık. Bu parçacıklar, farklı uygulamalar için yüzey aktif madde ve çözücü türleri gibi bileşim ve çalışma parametreleri değiştirilerek farklı boyut, geometri ve yüzey özelliğinde hazırlandı. Bu sonuçlara dayanarak, bu benzersiz nano/mikro yapılar, ilaç salımı, biyoteknoloji, doku mühendisliği, biyomedikal, farmasötik ve sayısız diğer biyolojik uygulamalar gibi çeşitli modifikasyonlarla veya modifikasyonlar olmadan farklı alanlarda kullanılma potansiyeli yaratacaktır.

Problem Durumu

Kanser gibi tedavisi oldukça özel yaklaşımlar gerektiren hastalıklar için geliştiriken birçok taşıyıcı sistem türüne literatürde sıklıkla yer verilmektedir. Taşıyıcı sistem türleri geliştirilirken araştırmacıların göz önünde bulundurması gereken birçok parametre ve sınırlama vardır. Örneğin kanser tedavisinde kullanılmak üzere geliştirilen bir taşıyıcı sistemin biyouyumlu, biyobozunur, ilaç kapsüllemeye ve kontrollü salıma elverişli, çoklu ilaç direncinin üstesinden gelebilen ve uygulama yoluna bağlı olarak hedefli bölgelerde karşılaşacağı fiziksel engellerin üstesinden gelebilecek özelliklere sahip olan bir sistem olması gerekmektedir. Ancak, literatürde yaygın olarak kullanılan geleneksel taşıyıcı sistemlerin farklı fizikokimyasal özelliklerin yeteri kadar kontrol edilemediği bu nedenle de halen geliştirmeye açık yönlerinin olduğunun altı çizilmektedir. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek üzere kontrol edilebilir boyuta, geometriye ve yüzey yüküne sahip toksik olmayan biyobozunur polimer ve lipit temelli yapıların hedeflenen hastalığa ve tedavi yoluna uygun olarak tasarlanması amaçlanmıştır. Polimer ve lipit olmak üzere iki farklı doğaya sahip malzemeyi tek bir yapıda birleştirmeyi sağlayan bu yapısal olarak bu benzersiz parçacıkların kontrollü ilaç alım/salım ve teşhis gibi sistemlerde ayrıcalıklar sunacağı

değerlendirilmektedir. Dimorfik yapıya sahip bu malzemeler, monomorfik parçacıkların yetersiz olduğu birçok kullanım alanı bulacağı da öngörülmektedir [4,5].

Yöntem

Biyouyumlu ve Biyobozunur Janus Yapılı Mikro/Nano Taşıyıcıların sentezlenmesinde solvent buharlaşması ile faz ayrımı prosedürü kullanılmıştır. Bu teknik diğer yöntemlere kıyasla, mikro ve nano yapıların hazırlanması için sıklıkla tercih edilen, yüksek üretim kapasitesine sahip olan ve ölçek büyütmeye elverişli, daha kolay bir şekilde gerçekleştirilen, üretim verimi yüksek olan ve malzeme kısıtlamalarına tabi olmayan olan bir yöntemdir [2,3]. Hazırlanan yapıların tasarımında parçacık geometrisinde istenen yapıyı elde etmedeki hassas kontrol, yağ ve sıvı fazlar arasındaki ara yüz gerilimleri ve yayılma katsayılarının dikkate alınması ile yapılabilmektedir. Bu bilgi göz önünde bulundurulduğunda, çalışmamız kapsamında farklı hastalıkların tedavisinde kullanılmak üzere istenen uygulama rotalarına uygun olarak tasarlanan nano/mikro yapılar tasarlanmış ve uygun yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu amaçla, emülsifiye edici ajan türü, emülsiyon işlemi için karıştırma gücü ve çözücü türü gibi çözücü uzaklaştırma yönteminde oldukça önemli çalışma parametreleri üzerinde parametrik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma parametrelerinin hassas kontrolü ile farklı boyut, geometri ve yüzey özelliklerine sahip biyobozunur ve biyouyumlu çeşitli yapılar hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm nano/mikro yapıların detaylı analizi optik mikroskop, atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve zeta potansiyel ve dinamik ışık saçılımı (DLS) cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Solvent buharlaştırma tekniği kullanılarak hazırlanan bu yapıların fiizkokimyasal özellikleri, teknikte kullanılan malzemeler ve çalışma koşulları üzerindeki parametrik çalışma ile kontrol edilebilmekte ve istenildiği gibi tasarlanabilmektedir. Bu sayede, hedefli bölgede kontrollü boyut ve boyut dağılımına sahip, dayanıklı, biyobozunur ve sağlıklı hücrelere toksisitesi düşük özellikler sergileyebilen sistemler geliştirilebilmiştir. Çalışma kapsamında, elle çalkalama yöntemi kullanılarak hazırlanan tüm mikro yapıların detaylı analizi için optik mikroskop kullanılmıştır. Hazırlanan mikro yapılan boyutları yaklaşık 6000 ile 14000 nm civarındadır. Yüksek güç uygulanarak nano boyutta hazırlanan Janus yapılı hibrit partiküllerin boyutları ise atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve dinamik ışık saçılımı (DLS) cihazları ile analiz edilmiş olup, boyutları 100-400 nm arasında değişiklik göstermektedir. Bu farklılığın nedeni partiküllerin hazırlanmasında kullanılan yüzey aktif madde ve çözücü türü çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. Öte yandan nano boyuta sahip olarak hazırlanan yapılan polidispersite indeks değerleri 0.5 in altında olup, partiküllerin monodispers hazırlanabiliyor oldukları görülmektedir. Ayrıca, hazırlanan partiküllerin yüzey yükleri ise -10 ile -35 mV arasında değişiklik göstermektedir. Bu da yine partiküllerin kişiye ve hastalığa özgü tasarlanabilir özellikte olduğunun altını bir kez daha çizmektedir. Ayrıca Janus partiküllerinin benzersiz yapısı sayesinde farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olan ilaçlar veya diğer kargolar aynı anda partiküllere yüklenebilmektedir. Kişiselleştirilmiş ihtiyaçlara göre, sinerjistik ilaçların farklı kombinasyonları ile kontrollü bir salım sistemi oluşturmak üzere partikül yapısını düzenleyerek çeşitli tipte ilaç yükleme partikülleri hazırlanabilir. Bu sayede bu yapıların ilaç taşıyıcı sistemler olarak kullanılması ile etkili ilaç kapsülleme ve salımının elde edilmesini kolaylaştıracağı da değerlendirilmektedir [3]. Benzersiz özellikler sergileyen bu Janus yapılı hibrit

nano/mikro yapılar, biyoteknoloji, doku mühendisliği, farmasötik ve diğer tüm biyolojik uygulamalarda çeşitli tasarım değişiklikleri ile kullanılma potansiyeline sahip olan dikkat çekici yapılardır.

Anahtar Kelimeler: polimer/lipit hibrit partiküller, janus partiküller, mikro/nano yapılar

Kaynakça

[1] Le TC, Zhai J, Chiu WH, Tran PA, Tran N. Janus particles: recent advances in the biomedical applications. Int J Nanomedicine. 2019;14:6749-6777

[2] Xie H., She Z.G., Wang S., Sharma G., Smith J.W., (2012), One-step fabrication of polymeric Janus nanoparticles for drug delivery, Langmuir, 28, 4459-4463.

[3] Garbuzenko O.B., Winkler J., Tomassone M.S., Minko T., (2014), Biodegradable Janus nanoparticles for local pulmonary delivery of hydrophilic and hydrophobic molecules to the lungs, Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 30, 12941-12949.

[4] Xie H., She Z.G., Wang S., Sharma G., Smith J.W., (2012), One-step fabrication of polymeric Janus nanoparticles for drug delivery, Langmuir, 28, 4459-4463.

[5] Zi-Yi Feng, Tao-Tao Liu, Zhen-Tao Sang, Zhen-Sheng Lin, Xin Su, Xiao-Ting Sun, Hua-Zhe Yang, Ting Wang and Shu Guo, Microfluidic Preparation of Janus Microparticles With Temperature and pH Triggered Degradation Properties.Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, September 2021 | Volume 9 | Article 756758

SÜPER EMİCİ POLİMER İLE HAZIRLANMIŞ ŞİŞEBİLEN POLİOLEFİN KARIŞIMLARININ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gizem Urtekin [1,*], Kinyas Aydın [2], Mehmet Kodal [1] & Güralp Özkoç [3]

[1] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi
[2] Kimya Hayat Kimya
[3] Kimya Istinye Üniversitesi
urtekin.gizem@gmail.com

Özet

Polietilen(PE) ve polipropilen(PP) gibi poliolefinlerin, özellikle diğer polimerlere göre başlıca avantajları arasında; hafiflik, düşük fiyat, kolay işlenebilirlik, toksik olmama ve aşındırıcı çözücülere karşı mükemmel dirençleridir [1,2]. Ayrıca, olefin blok kopolimerler(OBC), gelişmiş esneklik ve ısı direnci dengesi sergilemektedirler [3]. Katkısız poliolefinler ile ilişkili birçok avantaja rağmen, artan uygulamalarda ihtiyaçları karşılamak için poliolefin karışımlar hazırlanmaktadır. Özellikle kendi kendini iyileştirme/kendinden sızdırmazlık sağlama işlevi için gerekli olan yüksek mekanik ve ısıl kararlılığa sahip poliolefinler, süper emici polimer(SAP) ile harmanlanıp özellikleri geliştirilmiş yeni malzemeler üretilebilmektedir [4]. Hidrofilik gruplar ve karbon zincirlerinin organik gruplarından oluşan üç boyutlu çapraz bağlı bir ağ yapıya sahip olan özel bir hidrojel sınıfında yer alan SAP malzemeleri, suda veya sulu çözeltilerde şişme ve çözünmeden yapılarında suyu tutma yeteneğine sahiptirler [5]. SAP ilavesiyle hazırlanmış fonksiyonel malzeme, suyu emdikten sonra kendine özgü elastikiyetini ve yoğunluğunu kaybetmeden suyu basınç altında bile tutabilmektir [6].

Bu çalışmada, farklı oranlarda SAP partiküllerini içeren OBC bazlı karışımlar, eriyik harmanlama yöntemiyle laboratuvar ölçekli bir mikro-harmanlayıcıda hazırlanmıştır. Emici dolgu malzemesi olan SAP ile hazırlanan karışımların ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile, ısıl kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir ve ayrıca su emme kapasiteleri araştırılmıştır.

Problem Durumu

Çalışmanın amacı dolgu maddesi olarak kullanılan süper emici polimer partiküllerinin Olefin blok kopolimer içersine ilave edildiğinde ısıl özelliklerinde ve ısıl kararlılıklarında meydana gelen değişimleri değerlendirmektir. Ayrıca süper emici polimerin su emme kapasitesi göz önüne alındığında farklı sıvılar içerinde, karışımların su emme kapasiteleri değerlendirmek literatüre önemli bir çıktı oluşturacaktır. Fakat süper emici polimerin yapısındaki çapraz bağlar, onun işlenebilirliğini sınırlamaktadır. Bu sınırlamanın üstesinden gelinebilmesi için bir dolgu maddesi olarak kullanılması, termoplastik malzemeler ile karışım hazırlanmasına bir alternatif oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, farklı oranlarda Süper emici polimer partiküllerini içeren olefin blok kopolimer bazlı karışımlar, farklı miktarlarda süper emici partiküllerle mikro harmanlayıcı da harmanlanıp

harmanlanamayacağının tespiti de sonuç olarak sunulabilecektir. Değişen Süper emici polimer konsantrasyonunun, karışımın ısıl özelliklerini ve ısıl kararlıklarını ne kadar değiştireceği bilinmemektedir. Aynı şekilde, emme kapasitelerinde dolgu maddesi miktarı arttıkça kayda değer değişiklikler göstermekte ve tolere edilebilir seviyenin altına düştüklerinde emme özelliklerini kaybedebilmektedirler. Burada bu oranı saptamakta problemlerden diğerini oluşturmaktadır. Problem durumu genel hatları ile bu şekilde açıklanabilmektedir. Çalışmanın devamında da mutlaka farkı problemler ile karşılaşılabilecek olup bu genel hatlar ile yorumlanacaktır.

Yöntem

Çalışmada lab ölçekli bir harmanlayıcı ile eriyikten karıştırma yöntemi kullanılmıştır.

Ekstrüzyon aşamasında poliolefin ve süper emici polimer belirlenmiş süreç parametreleri kullanılarak karışım haline getirilmiştir. Laboratuvar ölçekli Xplore model bir mikro–harmanlayıcı kullanılmıştır.

Mikro–harmanlayıcı cihazı dikey konumlandırılmış konik, eş yönde hareket halinde olan çift vidalı bir karıştırıcıdır. Toplam kovan hacmi 15 cm3'tür. Takibinde enjeksiyonlu kalıplama gerçekleştirilmiştir.

Termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı Kalorimetri (DSC), ve üç farklı sıvı ortamından emme kapasiteleri incelenmiştir. Emme kapasiteleri zamana bağlı olarak değerlendirilmektedir.

Örnekler 1 cmx 1 cm boyutunda kesilerek sıvı içerisine çay poşeti içinde bırakılmıştır. Doğruluk oranını arttırmak için her bir karışımdan beş örnek test edilmiştir. Bu testler sonucunda standart sapmalar hesaplanmıştır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) cihazı ile malzemelerin ısıl özellikleri tayin edilmiştir. Erime sıcaklıkları, kristallenme sıcaklıkları ve yüzde kristalinite değerleri değerlendirilip raporlanmıştır.

Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı ile ısıl kararlılıklar tespit edilmiştir. Malzemeler 600 C'ye kadar ısıtılılarak test sonucunda kalan kül miktarları yüzdesel olarak ve maksimum bozunmadaki sıcaklık değerleri raporlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Belli bir orana kadar dolgu maddesi ilavesi karışım özelliklerini saf polimer ile yakın mekanik özellikler sağladığı görülmüştür. Sonuçlar içerisinde süper emici polimer içermeyen olefin blok kopolimere göre değerlendirilecektir. Sonuçlar kullanım hedef yeri göz önünde bulundurularak değerlendirilecektir.

Çalışmanın amacı dolgu maddesi olarak kullanılan süper emici polimer partiküllerinin Olefin blok kopolimer içerisine ilave edildiğinde ısıl özelliklerinde ve ısıl kararlılıklarında meydana gelen değişimleri değerlendirmektir. Ayrıca süper emici polimerin su emme kapasitesi göz önüne alındığında farklı sıvılar içerinde, karışımların su emme kapasiteleri değerlendirmek literatüre önemli bir çıktı oluşturacaktır. Fakat süper emici polimerin yapısındaki çapraz bağlar, onun işlenebilirliğini

sınırlamaktadır. Bu sınırlamanın üstesinden gelinebilmesi için bir dolgu maddesi olarak kullanılması, termoplastik malzemeler ile karışım hazırlanmasına bir alternatif oluşturmaktadır.

Çalışma sonucunda elde edilen malzemenin ısıl kararlılıkları, ısıl özellikleri ve farklı sıvılar içerisinde su emme kapasiteleri tayin edilmiş olacaktır.

Termo gravimetrik analiz (TGA) testi ile yüksek ısıl dayanıma sahip olefin blok kopolimerlerin (OBC) süper emici polimer ilavesi yapıldığında ısıl kararlılıklarındaki değişimin bir miktar azaldığının görülmesi muhtemel olabilecektir. Süper emici polimer (SAP) hidrofilik uç gruplara sahip olduğunda nem tutma özelliği gösterecektir. Ama değişen konsantrasyonlarda ilave edilen Süper emici polimer (SAP) yüzdesi ilave edilip termo gravimetrik analiz (TGA) sonuçları değerlendirildiğinde, optimum değer tespit edilmiş olacaktır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) cihazında ise karışımların işleme sıcaklıklarındaki değişimler tespit edilecektir. Polimer içerisine süper emici polimer dahil edildiğinde yapının kristallenme derecesi de işlenebilirlik performansı için bir parametre olduğunda dikkatle takip edilip raporlanması planlanmaktadır.

Emme kapasitelerinde üç farklı sıvıya göre değişecek performanslar kullanım alanını belirlemede fayda sağlayacaktır. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde çalışma güzel sonuçlar ile noktalanacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Poliolefin, süper emici polimer, su absorplama, eriyik harmanlama

Teşekkür

Çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknoloji ve Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 118C137 numaralı proje ile desteklenmektedir.

Kaynakça

[1] Chaudhry, A. U., Mabrouk, A. N., & Abdala, A. (2020). Thermally enhanced polyolefin composites: fundamentals, progress, challenges, and prospects. *Science and Technology of Advanced Materials*, *21*(1), 737-766.

[2] Ghanbari, A., Sadat Jalili, N., Haddadi, S. A., Arjmand, M., & Nofar, M. (2020). Mechanical properties of extruded glass fiber reinforced thermoplastic polyolefin composites. *Polymer Composites*, *41*(9), 3748-3757.

[3] Li, Z., Shi, Y. J., Sun, C. X., Zhang, Q., & Fu, Q. (2015). In situ micro and nano fibrillar reinforced elastomer composites based on polypropylene (PP)/olefinic block copolymer (OBC). *Composites Science and Technology*, *115*, 34-42.

[4] Zhang, H., Chong, Y. B., Zhao, Y., Buryak, A., & Duan, F. (2019). Self-sealing polyolefin by super-absorbent polymer. *Engineered Science*, *8*(2), 66-75.

[5] Sartore, L., Pandini, S., Baldi, F., & Bignotti, F. (2016, May). Superabsorbent biphasic system based on poly (lactic acid) and poly (acrylic acid). In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1736, No. 1, p. 020107). AIP Publishing LLC.

[6] He, P., Zhang, Y., & Hu, R. (2007). Synthesis and swelling properties of grafting-type and crosslinking-type water-swellable elastomers. *Journal of applied polymer science*, *104*(4), 2637-2642.

ASİDİK KOŞULLARA YÜKSEK DUYARLILIK GÖSTEREN FTALOSİYANİNLER

Hayriye Genç Bilgiçli*, Tenzile Alagöz & Ahmet Turgut Bilgiçli

Biyokimya Sakarya Üniversitesi
hayriyegenc@sakarya.edu.tr

Özet

Ftalosiyaninler son yıllarda üzerinde en çok çalışılan konulardan biri olmaya devam etmektedir (Lo vd., 2020). Elektrokromik, yarı iletken, sıvı kristal malzemeler, fotodinamik terapi (PDT) için ışığa duyarlılaştırıcılar, fotovoltaik ve gaz algılama, geniş doğrusal ve doğrusal olmayan optik etki özellikleri nedeniyle yeni elektronik ve fotonik cihazların tasarımı büyük ilgi görmektedir (Simon ve Andre, 2012).

Bu moleküllerin sahip olduğu üstün özellikler konjuge π-konjuge elektron sistemleri ve periferal/nonperiferal konumlarından substitue edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Bu halkanın yapısal esnekliği sayesinde eklenen fonskyionel gruplar, onların fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli değişiklikler sağlamaktadır. Bu bağlamda, bu malzemelere elektron veren substituentlerin bağlanması π-konjuge sistemine daha fazla elektron sağlama eğiliminde iken, elektron çekici gruplar çözünürlük, agregasyon eğilimi, hidrojen bağı oluşumu, π-π etkileşimi gibi birçok optik özelliklerinde değişimlere sebep olmaktadır. Fonsiyonelleştirilmiş bu sıra dışı malzemelerin hazırlanması ve onların optik özellikleri üzerindeki değişimlerin incelenmesi önemlidir.

Bu çalışma kapsamında, 3-(4-propiyonil fenoksi)ftalonitril onun Zn, Cu ve Co metalloftalosiyaninleri hazırlanmıştır (Hepokur vd., 2017). Daha sonra, periferal konumlarındaki keton grupları imin yapılarına dönüştürülerek yeni metalli ftalosiyanin türevleri hazırlanmıştır. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Hedef malzemelerin agregasyon ve çözünürlük gibi özellikleri belirlenmiştir. Absorpsiyon ve floresans emsiyon spektrumları ve optik özellikleri üzerine pH değişiminin etkisi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

Problem Durumu

Ftalosiyaninlerin sahip oldukları sıra dışı özelliklerinin uygulamalarında kısıtlayıcı etkenlerin başında düşük çözünürlükleri gelmektedir (Santos vd., 2020). Ayrıca konjuge π sistemlerinden dolayı agregasyon eğilimi göstermektedirler. Agregasyon eğilimi hem düşük olan çözünürlüklerini daha da düşük hale getirmekte hem de fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu problemler, bu malzemelerin periferal veya nonperiferal konumlarına uygun fonskiyonel grupların substitüe edilmesi değiştirilebilmektedir. Hacimli fonksiyonel gruplar hem agregasyon eğilimi düşürmekte hem de sağladığı yapısal esneklik sayesinde çözünürlük kazandırmaktadır. Hatta bu sayede suda bile çözünen ftalosiyanin yapıları hazırlanabilmektedir (De Filippis vd., 2000).

Dahası, bu fonksiyonel gruplar elektron çekici ve verici olmaları ile onların optik özellikleri üzerinde önemli iyileştirmeler sağlamaktadır. Ftalosiyaninlerin son yıllarda en umut verici alanlarından biri PDT uygulamalarıdır. PDT uygulamalarında fotosensitizer olarak kullanılmaktadır. Ancak bu moleküller güneş ışığına oldukça duyarlı oldukları için tedavi sonrasında hastanın uzun süre karanlık ortamlarda kalması gerekmektedir. Fotosensitizer moleküllerin vücuttan tamamen metabolite edilmediği durumlarda güneş ışığı etkisi altında sağlıklı dokularada zarar vererek hastalarda ciddi yan etkilere neden olmaktadır. Ayrıca normal dokulara kıyasla kanserli hücreler daha asidik olduğu için fotosensitizer olarak kullanımlarında asidik pH değerlerinde de kararlı olmaları gerekmektedir. Bu nedenle hazırlanan Pc yapılarının pH değişimine karşı gösterdiği optik davranışların belirlenmesi önemlidir (Yurttaş vd., 2022).

Yöntem

Başlangıç maddesi olarak kullanılan ftalonitril türevi literatürde iyi bilinen nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonu ile elde edilmiştir. Hedef metalli ftalosiyanin türevleri uygun metal tuzu ve non-nükleofilik baz katalizörlüğünde 150 oC sıcaklıkta ısıtılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşikler ilk aşamada uygun çözücüler ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Daha sonra silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile daha saf bileşikler elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum iki spektrometre (ATR örnekleme aksesuarı) ile kaydedildi. FTIR spektrofotometre cihazının optik parametreleri 4 cm-1 çözünürlüğe, aralık taramaları 600'den 4000'e ve ölçüm sırasında 4 taramanın birikimine ayarlandı. 1H- ve 13C-NMR spektrumları, dahili standartlar olarak TMS kullanan bir Varian 300 MHz Mercury Plus cihazı kullanılarak kaydedildi. Çevresel olmayan sübstitüe ftalosiyanin türevlerinin elektronik spektrumları, 1 cm yol uzunluğuna sahip geleneksel bir hücre kullanılarak Agilent Model 8453 diyot dizisi ultraviyole görünür spektrofotometre ile kaydedildi. Ultraviyole görünür spektrofotometrenin optik parametreleri, ölçüm sırasında yarık genişliği 1 nm, aralığı 190-1100 nm olacak şekilde ayarlandı. Periferik olmayan sübstitüe ftalosiyanin türevlerinin floresans spektrumları, Hitachi S-7000 floresans spektrofotometresi ile, oda sıcaklığında 1 cm'lik bir yol uzunluğuna sahip geleneksel hücreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Floresan spektrofotometrenin optik parametreleri, ölçüm sırasında tarama hızı: 1200, uyarma yarığı: 2.5 nm ve emisyon yarığı: 2.5 nm olarak ayarlandı.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Ftalosiyaninler üzerine yapılan çalışmalar onların pek çok alan için umut verici sonuçlar sunan moleküller olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, malzeme biliminde üzerinde en çok araştırma yapılan moleküllerin başında gelmektedir. Bu sıra dışı moleküllerin üstün özellikleri sahip oldukları konjuge 18-p elektron sistemlerinden kaynaklanmaktadır. Bu konjugasyondan dolayı elektronik spektrumun görünür bölgesinde karakteristik pikler vermektedir. Bununla birlikte bu sistem yapıya düşük çözünürlük ve agregasyon eğilimi kazandırmaktadır. Düşük çözünürlükleri onların kullanım alanları ve sahip olduğu üstün özelliklerin araştırılmasında en önemli dezavantaj olarak karşımıza çıkmış olsa da, periferal veya nonperiferal konumlarından substitue edilmesi ile yapısal esneklik kazandırılabilmekte ve organik çözücülerde çözünür hale getirilebilmektedir. Hatta fonksiyonelleştirilme ile suda çözünür

yapıları bile hazırlanabilmektedir. Ayrıca alfa veya beta konumlarında hacimli grupların varlığı ile fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri üzerinde olumsuz etkileri neden olduğu bilinen agregasyon eğilimleri değiştirilebilmektedir. Tüm bunların yanında malzeme biliminde amaca yönelik tasarlanan sistemlerin çevresel faktörlerin değişiminden nasıl etkilendiğinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu çevresel faktörlerin başında da pH değişimi gelmektedir. Bu nedenle bir malzeme sentezlendikten sonra pH değişiminin optik özellikleri üzerinde ne gibi değişikler sağladığı iyi bir şekilde araştırılması gerekmektedir. Literatür incelendiğin pek çok alan umut verici moleküller arasında yer alan ftalosiyaninlerin asidik koşullarda protonasyona uğradığı ve optik özelliklerinde önemli değişimlere neden olduğu gözlemlenmiştir. Ftalosiyaninlerin protonasyonu karakteristik Q-bantlarının önemli oranda kırmızıya kaymasına neden olmakta ve daha geniş yelpazede kullanım imkânı bulmasını sağlamaktadır. Ne var ki bu moleküllerin pH değişimi ile optik özelliklerinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar gözden kaçmıştır. Çarpıcı bir örnek olması bakımından, son yıllarda fotodinamik terapi ile kanserin tedavisinde asidik koşullarda aktifleştirilmiş fotosenstizerlerin kullanılması ile yeni bir PDT yöntemi üzerinde çalımalar hız kazanmıştır. Bu nedenle, asidik koşullara hassas davranan ve asidik koşullarda optik özelliklerinde iyileştirilmeler gözlenmiş ftalosiyaninlerin hazırlanması, ftalosiyanin kimyası için önemli katkı sağlamış olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Uv-vis, emisyon, protonasyon

Kaynakça

De Filippis, M. P., Dei, D., Fantetti, L., Roncucci, G. 2000. "Synthesis of a new water-soluble octa-cationic phthalocyanine derivative for PDT". Tetrahedron Letters, *41*(47), 9143-9147.

Hepokur, C., Günsel, A., Yarasir, M. N., Bilgiçli, A. T., Tüzün, B., Tüzün, G., Yaylim, İ. 2017. "Novel type ketone-substituted metallophthalocyanines: synthesis, spectral, structural, computational and anticancer studies". RSCAdvances, *7*(89), 56296-56305.

Lo, P.-C., Salomé Rodríguez-Morgade, M., K. Pandey, R., P. Ng, D. K., Torres, T., Dumoulin, F. 2020. "The unique features and promises of phthalocyanines as advanced photosensitisers for photodynamic therapy of cancer". ChemicalSociety Reviews, *49*(4), 1041-1056.

Santos, K. L. M., Barros, R. M., da Silva Lima, D. P., Nunes, A. M. A., Sato, M. R., Faccio, R., … Oshiro-Junior, J. A. 2020. "Prospective application of phthalocyanines in the photodynamic therapy against microorganisms and tumor cells: A mini-review". Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, *32*, 102032.

Simon, J., Andre, J.-J. 2012. "*Molecular Semiconductors: Photoelectrical Properties and Solar Cells*". Springer Science & Business Media.

Yurttaş, A. G., Sevim, A. M., Çınar, K., Atmaca, G. Y., Erdoğmuş, A., Gül, A. 2022. "The effects of zinc(II)phthalocyanine photosensitizers on biological activities of epitheloid cervix carcinoma cells and precise determination of absorbed fluence at a specific wavelength". Dyes and Pigments, *198*, 110012.

CuO ENKAPSÜLE MWCNT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROT KULLANILARAK NİTRİTİN ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ

Merve Okutan*, Filiz Boran & Erol Alver

Kimya Mühendisliği Hitit Üniversitesi
merveokutan@hitit.edu.tr

Özet

Nitritin hızlı, kolay, uygulanabilir, ekonomik ve hatta taşınabilir ölçekteki ekipmanlarla tayini literatürde sıklıkla araştırılan bir konudur. Bu çalışma, termal stres ile modifiye edilmiş MWCNT'nin kanalları içerisine CuO nanoyapılarının enkapsüle edilmesiyle hazırlanan nanokompozitle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotun (GCE) nitrit tespiti için elektrokimyasal sensör olarak kullanılması hakkındadır. Eşsiz özelliklere sahip bir yarı iletken metal oksit olan CuO nanoyapılarıyla yüksek elektriksel iletkenliğe sahip MWCNT'nin bir araya getirilmesiyle yeni çok işlevli nanokompozitler hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla, 1-7 nm aralığında sentezlenen CuO nanoyapıları ıslak emdirme tekniği kullanılarak MWCNT kanalları içerisine enkapsüle edilmiştir. Bu nanoyapılar ve nanokompozit kullanılarak modifiye edilen GCE'ler ve modifikasyonsuz GCE'nin elektrokimyasal etkinliği çevrimsel voltametri (CV) analizi ile incelenmiştir. CV analizine ait sonuçlar modifiye elektrotların nitrit içeren elektrolit ortamında yaklaşık 0,7-0,8 V arasında bir yükseltgenme pikine sahip olduğunu ortaya koymuştur. En yüksek yükseltgenme piki akımı nanokompozitle modifiye edilen elektrotla elde edilmiştir. Bu bağlamda önerilen modifiye elektrotlarla nitrit iyonlarının duyar bir şekilde tespitinin yapılabileceği öngörülmektedir.

Problem Durumu

Nitrit iyonu (NO^{2-}) ilaç ve kimya endüstrilerinde her yerde bulunur. Doğal dünyanın nitrojen döngüsünde hayati bir element olan bu iyon su, gıda ve fizyolojik sistemlerde yer almaktadır. NO^{2-}, amonyağın oksidasyonundan veya nitratın indirgenmesinden kaynaklanabilir. NO^{2-} iyonunu içeren kimyasallar, endüstriyel gıda muhafazasında kullanılır ve zararlı bakterilerin gelişmesini önlemek için salam, sosis, sucuk gibi işlenmiş etlere sıklıkla eklenir. NO^{2-} bileşikleri, tarımda sıklıkla gübre olarak kullanılır ve bu nedenle suda ve toprakta büyük miktarda atık halinde bulunabilir. Suda ve gıdada yer alabilen yüksek NO^{2-} konsantrasyonu insan sağlığına zararlıdır. Zararını kontrol etmek için Türk gıda kodeksine göre farklı kaynaklardan üretilmiş ve farklı şekillerde işlenmiş et ürünleri için belirlenen 50 ila 180 mg/kg NO^{2-} iyon değeri ile TSE 266 (İnsani tüketim amaçlı sular) standardına göre sırasıyla sınıf 1 ve sınıf 2 sular için 0,1 ve 0,5 mg/L NO^{2-} içme suyunda izin verilen maksimum konsantrasyon olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla bu iyonun kantitatif tayini için hassas, seçici ve doğru yöntemlere ihtiyaç vardır [1-4].

Yöntem

NO^{2-}, nispeten kararsız bir oksidasyon durumunda nitrojen içermekte olup kimyasal ve biyolojik işlemler nitriti çeşitli bileşiklere indirgeyebilir veya nitrata oksitleyebilir. Yayınlanan araştırmaların çoğu, nitrit tayini için spektrofotometrik, spektroflorometrik, kemilüminesans, floresan tespitli yüksek performanslı sıvı kromatografisi, UV tespitli kapiler sıvı kromatografisi ve elektrokimyasal tekniklerden oluşmaktadır. Elektrokimyasal sensörler aracılığıyla nitrit tayini, hızlı ve tekrarlanabilir tepkiler, düşük tespit limitleri (LOD) ve ayarlanabilir seçicilik gösterdikleri ve geleneksel yöntemlere göre çok daha ucuz ve kullanımı daha kolay oldukları için son zamanlarda yoğun çalışılmaktadır. Ek olarak, minyatür boyutlarda üretilebilirler, bu da onları taşınabilir cihazların detaylandırılması için hazır hale getirir ve nitritin yerinde izlenmesi için çok uygundur [4].

Bu çalışmada daha önceden sentezlenmiş olan CuO nanoyapıları, termal stres ile modifiye edilmiş MWCNT ve modifiye MWCNT'nin kanalları içerisine CuO nanoyapılarının enkapsüle edilmesiyle hazırlanan nanokompozitler kullanılmıştır [5]. Bu nanoyapılar ve nanokompozit kullanılarak GCE modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal davranışı araştırılan elektrotlar GCE, CuO-GCE, MWCNT-GCE ve CuO/MWCNT-GCE olarak isimlendirilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyonda başta CV olmak üzere farklı amperometrik ve voltametrik elektro analiz tekniklerinden faydalanılması planlanmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Hetero-yapıların yüksek verimle karbon nanotülere kapsüllenmesi, araştırmalar için çok önemlidir. Karbon nanotüplerin içi boş boru şeklindeki morfolojisi, içlerinde çok çeşitli bileşiklerin kapsüllenmesine izin verirken, dış duvarların modifikasyonu, nanokompozitlerin uygulama alanını genişletir. Özel fiziksel ve kimyasal ortamlara sahip bu iç boşluk, rutin kimya altında üretilmesi zor olan yeni yapıların oluşturulmasına imkân sağlamaktadır [5,6]. Bu çalışmada, organik bir çözücü olan tetrahidrofuran ile literatüre göre basit ve en uygun olan ıslak emdirme tekniği kullanılarak CuO metal oksit nanoyapıları homojen bir şekilde MWCNT kanalları içerisine başarıyla enkapsüle edilmiştir. Bu işlem yapılmadan önce doldurma veriminin yüksek tutulabilmesi ve ayrıca sıvının uzun MWCNT kanalında karşılaştığı taşıma direncinin engellenebilmesi için çok duvarlı karbon nanotüp termal stres yöntemiyle işlevselleştirilerek boyları kısaltılmış ve morfolojisiyle beraber grafit yapısı korunarak kanal kapakçıklarının açılması sağlanmıştır.

Bu nanoyapılar ve heteroyapılar kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotların farklı türdeki elektrolit ortamında sergilediği elektrokimyasal davranış çeşitli elektro analiz teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Potasyum ferrosiyanür varlığında gerçekleştirilen CV analizi ilgili nanoyapılar ve heteroyapılar ile modifiye edilen GCE'nin elektroaktif olduğunu ve modifikasyonsuz GCE ile kıyaslandığında elektrokimyasal aktifliğinin arttığını göstermiştir. Benzer şekilde nitrit iyonları varlığında gerçekleştirilen CV analiziyle de hazırlanan modifiye elektrotların nitrite yanıt verdiği tespit edilmiştir. CV analiziyle nitrit varlığında yaklaşık 0,7-0,8 V civarında bir yükseltgenme piki açığa çıkmıştır. Önerilen elektrotların hassas, seçici ve tekrar üretilebilir bir elektrokimyasal sensör hazırlanmasına imkân tanıyacağı beklenilmektedir. Ayrıca elde edilen bu yeni özellikteki nanoyapının

MWCNT'lerin ve CuO metal oksit nanoyapılarının sinerjistik etkisiyle, elde edilen heteroyapıların her iki nanoyapının da özelliklerine sahip olması sebebiyle elektrokimyasal sensör dışında elektrokimyasal katalizör, süper kapasitör ve piller gibi daha geniş potansiyel uygulamaya sahip olması beklenmektedir. Benzer şekilde, MWCNT'lerin içinde nanopartikülleri seçici olarak dağıtmak için uygulanan enkapsülasyon yöntemi CuO dışındaki diğer metallere ve metal oksitlere uygulanabilir.

Anahtar Kelimeler: CuO; MWCNT; Nanokompozit; Elektrokimyasal sensör; Nitrit

Kaynakça

1. Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği, Resmî Gazete Tarihi: 30.06.2013 Resmî Gazete Sayısı: 28693

2. TS 266, Kabul Tarihi : 29.04.2005, Sular - İnsanî tüketim amaçlı sular.

3. Li, X., Zou, N., Wang, Z. et al. An electrochemical sensor for determination of nitrite based on Au nanoparticles decorated MoS2 nanosheets. Chem. Pap. 74, 441–449 (2020). https://doi.org/10.1007/s11696-019-00885-9

4. Salem Nasraoui, Ammar Al-Hamry, Priscila Rios Teixeira, Sami Ameur, Leonardo G. Paterno, Mounir Ben Ali, Olfa Kanoun, Electrochemical sensor for nitrite detection in water samples using flexible laser-induced graphene electrodes functionalized by CNT decorated by Au nanoparticles, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 880, 2021, 114893, https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114893

5. Filiz Boran, Encapsulation of CuO nanoparticles inside the channels of the multi-walled carbon nanotubes functionalized with thermal stress, Diamond and Related Materials, Volume 114, 2021, 108306, https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108306

6. Chengcheng Fu, Na Yang, Hongyang Huang, Fanqi Bu, Huchen Yao, Shuhao Liu, Yonghong Cheng, Jinying Zhang, Effective metal encapsulation of carbon nanotubes by micro-current electrochemical deposition, Journal of Alloys and Compounds, Volume 909, 2022, 164696, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164696

BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN EKSTRÜZYON PROSESİ KULLANILARAK HİBRİT BİYONANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Behris Kılıç* & Mualla Öner

Kimya Mühendisliği Yıldız Teknik Üniversitesi
behriskilic@gmail.com

Özet

Son yıllarda vücutta kalıcı olmak yerine belirlenen sürede görevini tamamladıktan sonra vücuttan uzaklaştırılabilen kademeli ve kontrollü şekilde biyolojik ortamda parçalananabilen biyobozunur biyomalzemelere duyulan ihtiyaç artmıştır. Bununla birlikte günümüzde artan çevresel kaygı, dünyadaki sürdürülebilirlik kapsamındaki anlaşmalardan doğan baskılar diğer sektörlerde olduğu gibi biyomedikal sektöründe de çevre dostu, sürdürülebilir malzemelere olan talebi arttırmıştır. Bunun sonucu olarak da biyobozunur polimerlere olan ilgi de gün geçtikçe artmaktadır. Biyomalzemeler için seramik, metal gibi birçok farklı malzeme araştırılmıştır; ancak polimerler özellikle nano boyutlu takviye edici malzemelerle iyi mekanik özellikler, antibakteriyel ve antimikrobiyal özellikler gibi çeşitli özelliklere olanak vermesinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada biyomedikal uygulamalarda; özellikle implantlarda kullanılmak üzere biyobozunurluk, biyouyumluluk ve antibakteriyel özelliklere sahip biyomalzeme üretimi hedeflenmiştir. Üretilen hibrit biyonanokompozitler yapısında biyo-bazlı, çevre dostu, biyobozunur, biyouyumlu polimer olan PHBV matrisinden; nano boyutta biyoseramik olan biyouyumluluk ve osteokondüktif özellik gösteren nanohidroksiapatit kristalleri ve antibakteriyel özelliğe sahip nano çinko oksit yapılarından oluşmaktadır. Biyonanokompozitler ağırlıkça farklı yüzdelerde ve kombinasyonlarda nanokristalin hidroksiapatit ve/veya nano boyutlu çinko oksit katkılarını içerecek şekilde eriyik harmanlama yöntemiyle çift vidalı ekstrüderde üretilmiştir. Ekstrüderde elde edilen polimer kompozit peletleri, Mekanik Pres ile polimer filmler şeklinde elde edilmiştir. Eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan PHBV/HAP/ZnO hibrit biyonanokompozitleri DMA (Dynamic Mechanical Analysis) analizleriyle karakterize edilmiştir.

Problem Durumu

Son yıllarda görevini tamamladıktan sonra vücuttan uzaklaştırılabilen biyobozunur biyomalzemelere duyulan ihtiyaç artmıştır [1]. Biyobozunur ve biyouyumlu polimer PHBV, yavaş bozunma hızına sahiptir. Kemik büyümesi ve iyileşmesi için gerekli sürede mekanik bütünlüğünü koruyabilir. Buna karşın biyobozunur polimerler ortopedik uygulamalar için kemik dokusuna bağlanma eğiliminden yoksundur ve mekanik özelliklerinin de iyileştirilmesi gerekmektedir. Buna çözüm olarak bu polimerler nano dolgular ile birlikte kompozit şeklinde tasarlanabilirler [2]. Sentetik bir kemik aşı malzemesi olan nanokristalin hidroksiapatit biyolojik olarak uyumlu, biyolojik olarak parçalanabilir ve osteokondüktif özellik gösteren biyoseramiktir [3]. Nano boyuttaki hidroksiapatitin geleneksel boyutlarda kullanılana

göre biyomineralizasyonda kemikteki HAP yapısına daha yakın özellikler sergilediği ve iyileşmiş hücre proliferasyonu gösterdiği ileri sürülmektedir [4]. İmplante edilebilir biyomalzemelerin neden olduğu bakteriyel enfeksiyonlar uzun süren antimikrobiyal tedavi, çoklu cerrahi müdahale ve implantın çıkarılmasını gerektirmesi gibi sebeplerle insan sağlığını olumsuz etkilemekte ve sağlık bakım maliyetlerinde artışa neden olmaktadır. Bu nedenle bakteriyel yapışmayı, biyofilm oluşumunu önleyecek ve aynı zamanda özel uygulamalarda gerekli hücre desteği sağlayacak yenilikçi tıbbi implantların geliştirilmesine yönelik artan bir talep vardır [5]. Çeşitli nano doldurucular arasında çinko oksit (ZnO) nanoparçacıkları, Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından biyomedikal bir malzeme olarak onaylanan biyouyumlu bir antibakteriyel ajandır; geniş bir bakteri skalasına karşı gelişmiş antibakteriyel etkiye sahiptir. Çinko oksit katkısının ayrıca PHBV'nin kristalliğine de etkisi vardır ve mekanik özelliklere olumlu etki eder[6].

Yöntem

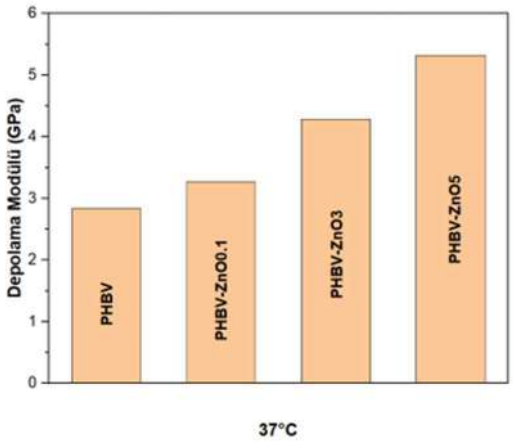
Biyonanokompozitler ağırlıkça farklı yüzdelerde ve kombinasyonlarda nanokristalin hidroksiapatit ve/veya nano boyutlu çinko oksit katkılarını içerecek şekilde eriyik harmanlama yöntemiyle laboratuvarımızdaki çift vidalı ekstrüderde üretilmiştir. Bu cihazla üretilecek biyonanokompozitlerin en iyi parçacık dağılımlarını sağlamaları açısından ekstrüder kademe sıcaklıkları, besleme debisi, vida dönme hızı gibi parametreler üzerinde çalışılmıştır. Ekstrüderde elde edilen biyonanokompozit peletleri laboratuvarımızdaki mekanik prese beslenmiş ve istenilen ebatlarda polimer filmleri elde edilmiştir. İstenilen biyonanokompozit dağılımının ve polimer filmi ebatlarının elde edilebilmesi için baskı sıcaklıkları ve basıncı ile baskılama süresi, çalışılan parametreler olmuştur. Üretilen biyonanokompozitler içerisindeki parçacıkların dağılımları yapısal karakterizasyonla belirlenecektir. Çalışmamızın ilk aşamasında DMA analizi yapılmıştır. Dinamik mekanik analiz (DMA), Perkin Elmer DMA8000 (dinamik mekanik analizör) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen veriler ile değerlendirmelerde bulunulmuştur. Test numuneleri Kullanılan test numuneleri 10,10 mm × 10,00 x 0,60 mm boyutlarındadır. Örneklerin dinamik özelliklerini 1 Hz'de tek konsol modunda araştırmak için -30 °C ila 150 °C sıcaklık aralığında 2 °C dk-1 ısıtma hızında film uzatma modu uygulanmıştır. Testler sırasında depolama modülü E', kayıp modülü E" ve tan δ = E"/E' değerleri sıcaklığa karşı kaydedilmiştir. Biyonanokompozit karakterizasyonu için FTIR, XRD, TG, DSC ve SEM analizleri devam etmektedir. Ayrıca üretilen biyonanokompozitlerin biyouyumluluk ve antibakteriyel özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları da devam etmektedir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Numunelerin depolama modülü Dinamik Mekanik Analiz cihazı Perkin Elmer DMA8000 kullanılarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. DMA, 1 Hz frekansta 2°C dk-1 ısıtma hızında -30°C ile 150°C sıcaklık aralığında film uzatma modunda çalıştırılmıştır.

Tablo 1. Üretilen Kompozit Numuneleri ve İçerikleri

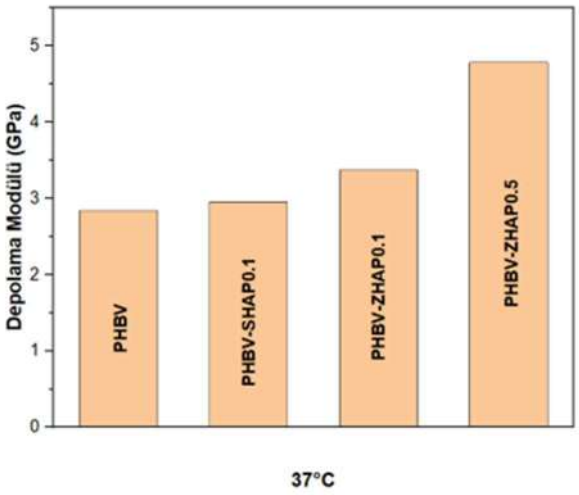
Numune Adı	İçerik (Ağırlıkça %)
PHBV	
PHBV-ZnO0.1	%0.1 ZnO
PHBV-ZnO3	%3 ZnO
PHBV-ZnO5	%5 ZnO
PHBV-SHAP0.1	%0.1 SHAP (çubuk formda HAP nanokristalleri)
PHBV-ZHAP0.1	%0.1 ZHAP (küresel formda HAP nanokristalleri)
PHBV-ZHAP0.5	%0.5 ZHAP
PHBV-ZnO0.1SHAP0.1	%0.1 ZnO, %0.1 SHAP
PHBV-ZnO0.1ZHAP0.1	%0.1 ZnO, %0.1 ZHAP
PHBV-ZnO3ZHAP0.5	%3 ZnO, %0.5 ZHAP



Şekil 1. PHBV,PHBV-ZnO.1,PHBV-ZnO3 ve PHBV-ZnO5 Biyonanokompozitlerinin Depolama Modülü

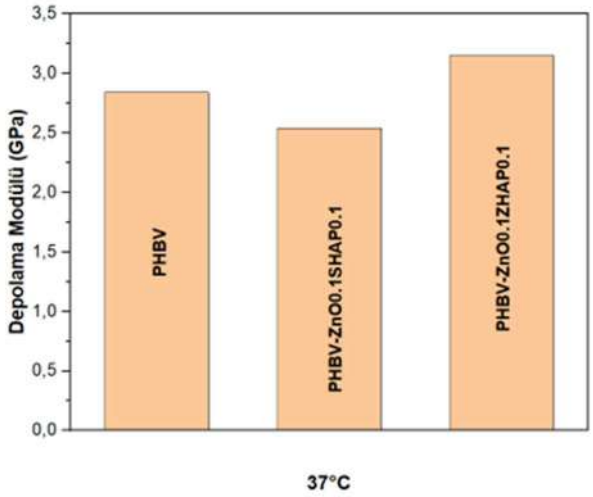
PHBV'nin depolama modülü 2.84 GPa'dır. Şekil 1 incelendiğinde çinko oksit nanoparçacık ilavesi ile depolama modülünde artış görülmektedir. PHBV-ZnO0.1 biyonanokompozitinin depolama modülünün PHBV' den %15.3 daha fazla olduğu görülmüştür. Bu kıyaslama PHBV-ZnO3 ile yapıldığında %51 ve PHBV-ZnO5 ile yapıldığında ise %87.4 olarak bulunmuştur.

Hidroksiapatit nanokristallerinin şeklinin kompozitlerin depolama modülüne etkisini araştırmak için çubuk ve küresel şekilde HAP nanokristalleri içeren biyonanokompozitler hazırlanmıştır (Şekil 2).



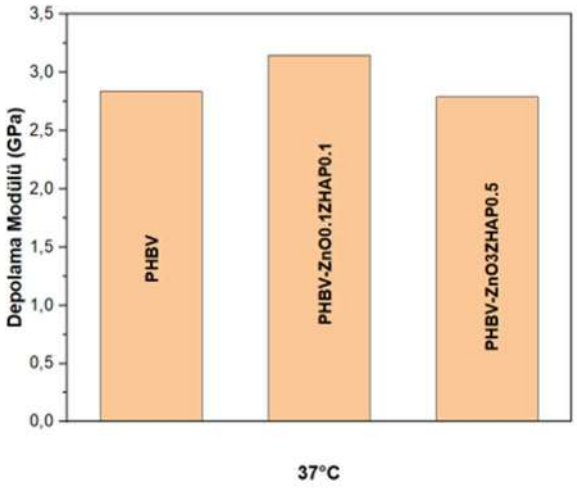
Şekil 2. PHBV ,PHBV-SHAP0.1,PHBV-ZHAP0.1 ve PHBV-ZHAP0.5 Biyonanokompozitlerinin Depolama Modülü

Şekil 2'de görüldüğü gibi ağırlıkça HAP nanokristal takviyesi arttıkça depolama modülünde artış görülmektedir. PHBV'ye kıyasla PHBV-ZHAP0.5 kompozitinin depolama modülü %68.5 daha fazladır. Bununla birlikte ağırlıkça miktarı aynı olan %0.1'lik kompozitlerden ZHAP içeren (küresel şekilde HAP nanokristalleri) kompozitin SHAP (çubuk şeklinde HAP nanokristalleri) içeren kompozitten daha yüksek depolama modülüne sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3. PHBV , PHBV-ZnO0.1SHAP0.1, PHBV-ZnO0.1ZHAP0.1 Biyonanokompozitlerinin Depolama Modülü

Şekil 3'e göre ağırlıkça aynı oranda katkı içeren kompozitlerden SHAP içeren kompozitin PHBV'ye göre depolama modülününün daha az; ZHAP içeren kompozitin depolama modülünün ise PHBV'ye kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Buna göre kompozit üretimine küresel formda HAP nanokristalleri ile devam edilmeye karar verilmiştir.



Şekil 4. PHBV , PHBV-ZnO0.1ZHAP0.1, PHBV-ZnO3ZHAP0.5 Biyonanokompozitlerinin Depolama Modülü

Şekil 4'e göre PHBV'ye kıyasla PHBV-ZnO0.1ZHAP0.1 biyonanokompozitinin depolama modülünün daha fazla iken, PHBV-ZnO3ZHAP0.5 biyonanokompozitinin depolama modülünün ise daha az olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında optimum nanopartikül konsantrasyonu bulma çalışmaları devam etmektedir. Ayrıca biyouyumluluk ve antibakteriyel özellik çalışmaları da devam etmektedir.

Çalışmayı FYL-2023-5824 numaralı proje ile destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmayı 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Anahtar Kelimeler: poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat), hidroksiapatit, çinko oksit, biyomalzeme, biyonanokompozit

Kaynakça

[1] Song, R., Murphy, M., Li, C., Ting, K., Soo, C., & Zheng, Z. (2018). Current development of biodegradable polymeric materials for biomedical applications. *Drug Design, Development and Therapy* (C. 12, ss. 3117-3145). Dove Medical Press Ltd. https://doi.org/10.2147/DDDT.S165440

[2] de Almeida Neto, G. R., Barcelos, M. V., Ribeiro, M. E. A., Folly, M. M., & Rodríguez, R. J. S. (2019). Formulation and characterization of a novel PHBV nanocomposite for bone defect filling and infection treatment. *Materials Science and Engineering C*, *104*. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110004

[3] Zhou, M., Geng, Y. M., Li, S. Y., Yang, X. Bin, Che, Y. J., Pathak, J. L., & Wu, G. (2019). Nanocrystalline hydroxyapatite-based scaffold adsorbs and gives sustained release of osteoinductive

growth factor and facilitates bone regeneration in mice ectopic model. *Journal of Nanomaterials*, *2019*. https://doi.org/10.1155/2019/1202159

[4] Cai, Y., Liu, Y., Yan, W., Hu, Q., Tao, J., Zhang, M., Shi, Z., & Tang, R. (2007). Role of hydroxyapatite nanoparticle size in bone cell proliferation. *Journal of Materials Chemistry*, *17*(36), 3780-3787. https://doi.org/10.1039/b705129h

[5] Sheridan, M., Winters, C., Zamboni, F., & Collins, M. N. (2022). Biomaterials: Antimicrobial surfaces in biomedical engineering and healthcare. Içinde *Current Opinion in Biomedical Engineering* (C. 22). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.cobme.2022.100373

[6] Shuai, C., Wang, C., Qi, F., Peng, S., Yang, W., He, C., Wang, G., & Qian, G. (2020). Enhanced Crystallinity and Antibacterial of PHBV Scaffolds Incorporated with Zinc Oxide. *Journal of Nanomaterials*, *2020*. https://doi.org/10.1155/2020/6014816

FAJOSİT VEYA GRAFEN OKSİT KATKILI ARJİNİN YÜKLÜ HİDROJELLER

Karya Akbıyıkoğulları*, Banu Kocaağa & F. Seniha Güner

Kimya Mühendisliği İstanbul Teknik Üniversitesi
karyaakbiyik@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, kontrollü aktif molekül salımı yapabilen düşük maliyetli pektin temelli kompozit biyomalzemelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ana matriks olarak seçilen pektin polimeri, narenciye kabuklarından ekstrakte edilen suda çözünür, biyobozunur bir polisakkarittir. Yapısında bulunan fonksiyonel gruplar yardımıyla vücut sıvılarıyla kolaylıkla etkileşime girebilmektedir [1].

Düşük esterleşme derecesine sahip pektin polimerine, mekanik özelliklerini arttırmak ve ilaç deposu olarak kullanılmak üzere Fajosit (FAU) veya Grafen Oksit (GO) konak nanopartikülleri (NP) eklenmiştir. İyonotropik jelleşme metodu uygulanan hidrojeller hazırlanırken çapraz bağlama ajanı olarak kalsiyum klorür, plastikleştirici olarak gliserin kullanılmıştır. İnsan vücudunda bulunan bir amino asit olan arjinin (ARJ), insan sağlığına büyük oranda katkılarından dolayı aktif molekül olarak seçilmiştir. Aktif molekül yükleme çalışmaları pH 4.6 ortamında, NP:ARJ 1:3 oranında, oda sıcaklığında yapılmıştır. Hazırlanan hidrojellerin Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektrofotometresi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri ile karakterizasyonları yapılmış, optik geçirgenlikleri test edilmiş, görsel analiz ile vücut hareketlerine olan uyumluluğu desteklenmiştir. Yapılan analiz sonuçlarına göre sentezlenen hidrojel filmlerin doku üzerinde kullanılmasının uygun oldukları görülmüştür.

Problem Durumu

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılır. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliği olup, vücut ile uyuşabilirlik olarak tanımlanabilir. Biyomalzemeler, çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb.) oluşturmayan malzemelerdir [2]. Çalışmadaki motivasyon; biyouyumlu, biyobozunur, kontrollü bir salımı yapabilen ve düşük maliyetli bir biyomalzeme geliştirmektir.

İnsan vücudunda bulunan bir amino asit olan arjinin, vücuda çok fonksiyonlu katkı sağladığından tercih edilmiştir [3]. Vücutta peptit sentezinde rol aldığından doku tedavisi için önemli bir ajandır [3,4]. Enflamasyon reaksiyonları, kolajen oluşumu, anjiojenesis ve doku onarımına yardımcı olmaktadır. Kas metabolizması, damar regülasyonu, immun sistem fonksiyonları ve nörotransmisyon üzerinde etkilidir [4].

Grafen bazlı bir nanopartikül olan GO, bakteriyel aktiviteyi inhibe edebilen ve enfeksiyon riskini azaltabilen bileşiklerinin oluşumuna aracılık eder. GO'nun hücre çoğalmasını, adezyonu destekleme yeteneği ve iletken polimer malzemelerin elektriksel uyarımı güçlendirebildiği doğrulanmıştır. Ayrıca, GO nanopartiküllerinin eklenmesiyle hidrojel filmlerin mekanik özelliklerinin de artırılacağı öngörüsüyle, GO arjinin moleküllerini taşımak amacıyla kullanılmıştır [5].

Bir diğer taşıyıcı sistem tasarımı amacıyla nanopartikül olarak seçilen zeolitlerin, moleküler boyuttaki gözenekleri, geniş yüzey alanları ve iç gözenek hacimleri ile düzenli kristal yapıya sahip olma gibi özellikleri dolayısıyla kontrollü ilaç salımında yararlanılması mümkündür. Ayrıca, zeolitler biyopolimerler ile birlikte kullanıldıklarında doku tedavisini hızlandırmakta biyomalzemenin gözeneklilik oranını arttırarak dermal fibroblastların büyümesi ve hücresel yapışma için önemli katkı sağlamakta, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle polimer matrisin içine gömüldüklerinde hemostatik özellik gösterebilmekte, doku rejenerasyonunda kritik bir özellik olan oksijenlenmeyi ve su buharı geçirgenlik oranını arttırmaktadırlar [6].

Yöntem

İlk olarak kuru toz halinde pektin tartılmış ve üzerine ultra deiyonize su ilave edilerek %2'lik pektin çözeltisi hazırlanmıştır. Gliserin (%5 ağ/ağ) çözeltisi yavaşça pektin (%2 ağ/ağ) çözeltisi üzerine eklenerek 2 saat boyunca 150 rpm'de bir manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Sonrasında, bir vial içerisine belirlenen miktarda FAU veya GO tartılıp üzerine pH:4.6 yükleme tamponu ile hazırlanmış Arjinin (1.5 mg/ml) çözeltisi karışımı ilave edilmiştir. Arjinin aktif molekülleri yüklenmiş FAU veya GO nanopartikülleri, belli süre ultrasonik banyoda karıştırılmış ve sonrasında pektin-gliserin karışımının üzerine eklenerek karanlık bir ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Ardından sulu pektin, gliserin ve ilaç yüklü nanopartikül süspansiyonu, bir petri kabındaki $CaCl_2$ (%0.7 ağ/ağ) çözeltisi üstüne dökülerek spontane bir şekilde jelleşme sağlanmış ve 27±1°C sıcaklığında 100 d/d dönme hızında orbital karıştırıcı üzerinde kurutulmuştur. Bu işlem adımları hem GO hem de FAU için ayrı ayrı yapılmıştır. Arjinin yüklü GO veya FAU katkılı pektin hidrojelleri ile yapılan karakterizasyon çalışmaları detaylandırılarak, Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektrofotometresi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiş, optik geçirgenlikleri analiz edilmiş, fotoğraflar ile sentezlenen filmlerin esnekliği çalışmalarla desteklenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sentezlenen Arjinin yüklü FAU katkılı hidrojeller pürüzsüz ve şeffaf görünümlüdür. Arjinin yüklü FAU katkılı filmlerin geçirgenlikleri, GO katkılı olanlara göre yüksektir. Böylelikle, optik geçirgenliği düşük olan GO katkılı hidrojeller, dokunun psikolojik sebeplerden ötürü görülmesinin istenmediği durumlar için uygundur. Sonuç olarak biyokompozit olarak sentezlenen tüm hidrojel filmler homojendir ve yüzeylerinde çatlak bulunmamaktadır.

FT-IR analizi ile hidrojel filmlerde pektin, nanopartikül ve aktif molekül arasındaki fizikokimyasal etkileşimler incelenmiştir. Hidrojellerin spektrumlarında, görülen 3200 cm-1 civarındaki geniş bant, polisakkarit zincirlerindeki hidrojen bağları, O-H ve N-H gerinim bantlarını ve Arjinin moleküllerinin

N-H asimetrik ve simetrik gerinim titreşimlerini temsil etmektedir. 2940-2880 cm^{-1} bölgesindeki pik, C-H alifatik gerinim bandından kaynaklanmaktadır. 1740 cm -1 civarında pektin yapısındaki –C=O ve $–COOCH_3$ gruplarına ait pikler görülmektedir. Pektin hidrojelin karakteristik piki olan -COO- gruplarını temsil eden 1615 cm^{-1} civarındaki pik, aktif molekül ve konak partiküllerin eklenmesiyle daha düşük dalga boyu aralığı olan 1596-1601 cm^{-1} aralığına kaymıştır. Ayrıca, pektin zincirlerine FAU partikülleri immobilize edildiğinde, Si-O-Si ve Al-O-Al esneme titreşimleri nedeniyle 1150-850 cm^{-1} bölgesinde yeni pikler ortaya çıkmış ve bütün pikler daha belirgin hale gelmiştir. Bu durum FAU partiküllerinin pektin matrise etkileştiğini ve başarı bir şekilde dağıtıldığını göstermektedir. Hidrojel filmlerin ara kesit morfolojik analizleri SEM sonuçlarında ise filmlerin yüzeyinde kendi karakteristik yapılarıyla FAU ve GO nanopartikülleri bulunmaktadır. Hem GO hem de FAU nanopartiküllerine Arjinin yüklendiği gösterilmiştir. Görsel gözlem ile yapılan incelemeler, hidrojellerin çok küçük açılara ulaşılan parmak bükme hareketlerinde dahi bütünlüklerini bozmadan, herhangi bir kırılma yaşamadan durabildiklerini göstermiştir. Sentezlenen tüm hidrojel filmler homojen ve pürüzsüz olduğu ve görsel analizde belirlendiği gibi vücut hareketlerine uyum sağlayabildiği anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak, elde edilen tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde, çevre ve insana dost biyouyumlu kompozit malzemeler sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm hidrojel filmler homojendir, pürüzsüzdür ve vücut hareketlerine uyum sağlayabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojel, nanopartikül, zeolit, grafen oksit, aktif molekül, biyomalzemeler/ biyokompozitler,

Kaynakça

[1] Guner, O. Z., Cam, C., Arabacioglu-Kocaaga, B., BATIREL, S., & Guner, F. S., (2018). Theophylline-loaded pectin-based hydrogels. I. Effect of medium pH and preparation conditions on drug release profile. *Journal Of Applied Polymer Science*, vol.135, no.38

[2] Güven. Ş. Y, 2014, Biocompatibility And Selection Of Biomaterials, Journal of Engineering Sciences and Design, SDU-JESD-5115-303-311

[3] Y. Zhou, S. Han, Z. Liang, M. Zhao, G. Liu, and J. Wu, “Progress in arginine-based gene delivery systems,” Journal of Materials Chemistry B, vol. 8, no. 26. Royal Society of Chemistry, pp. 5564–5577, Jul. 14, 2020.

[4] M. J. Malone-Povolny, S. E. Maloney, and M. H. Schoenfisch, “Nitric Oxide Therapy for Diabetic Wound Healing,” Advanced Healthcare Materials, vol. 8, no. 12. Wiley-VCH Verlag, Jun. 21, 2019. doi: 10.1002/adhm.201801210.

[5]You, D., Li, K., Guo, W., Zhao, G. & Fu, C. Poly (lactic-co-glycolic acid)/graphene oxide composites combined with electrical stimulation in wound healing: Preparation and characterization. Int. J. Nanomedicine. 2019;.14, 7039–7052

[6] Servatan M, Zarrintaj P, Mahmodi G, Kim SJ, Ganjali MR, Saeb MR, Mozafari,M. Zeolites in drug delivery: Progress, challenges and opportunities, Drug Discov. Today, 2020;25:642-656.

YENİ HİDROKSİKİNOLİN VE SÜLFONİK ASİT İÇEREN SCHİFF BAZ TEMELLİ METAL KOMPLEKSİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Tenzile Alagöz, Ahmet Turgut Bilgiçli & Hayriye Genç Bilgiçli*

Biyokimya Sakarya Üniversitesi
hayriyegenc@sakarya.edu.tr

Özet

Schiff bazları, aldehitlerin ve birincil aminlerin kondensasyon reaksiyonunun bir sonucu olarak iki ana basamakta gerçekleşir. Bunlar katılma ve ayrılma reaksiyonu şeklindedir. İlk basamakta gerçekleşen katılma tepkimesi primer aminler ile karbonil grubunun kondenzasyonuyla karbonil amin ara bileşiğini oluşturur. Diğer basamak da gerçekleşen ayrılma tepkimesi ise ara bileşiğin dehidratasyonu sonucu Schiff bazı ligandını oluşturur**.** Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri en çok çalışılan koordinasyon bileşikleridir ve bunların antikanser ajan olarak kullanımları giderek büyük ilgi görmektedir. Hazırlanan Schiff Bazı oksijen ve kükürt gibi donör atomları içermesi halinde metal iyonlarına koordine olabilen mono, di, tri ve polidentat şelatlar aracılığıyla yüksek kararlılık sunan kompleksler oluşturması nedeniyle bilim adamlarının ilgisini çekmektedir ((Boghaei ve Gharagozlou, 2007; Skorokhod vd., 2007).

Bu ligandlar yapılarında sodyum karboksilat ve sülfonat gibi farklı fonksiyonel gruplar içerdiğinde suda çözünme özelliği kazanırlar ve çok çeşitli kimyasal özelliklere sahip yapılara dönüştürülebilirler (Hosseini-Yazdi vd., 2017).

Bu çalışmada, 4-amino-3-hidroksinaftalin-1 sülfonik asit ve 8-hidroksikinolin-2-karbaldehit kullanılarak etanol ortamında Schiff bazı ligandı (L) sentezlendi. Ek olarak, ligandın aluminyum metal kompleksleri sentezlendi ve elemental analiz ve spektroskopik tekniklerle (FT-IR, 1H-NMR ve 13C-NMR) karakterize edildi.

Problem Durumu

Schiff bazları genellikle koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmakta olup, fotokromik bileşikler, ışık yayan diyotlar (LED), korozyon inhibitörleri, potansiyometrik sensörler ve bazı heterosiklik bileşiklerin elde edilmesinde ara ürün olarak kullanılmaktadır.

Schiff baz tipi ligandlar, geniş bir kimyasal yapı ve çok yönlü fizikokimyasal özelliklere sahip olmaları sebebiyle koordinasyon kimyasında en yaygın olarak kullanılan ligandlardır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, Schiff baz ligandlarından elde edilen koordinasyon komplekslerinin organik sentez, katalizör, antimikrobiyal ve antifungal ajanlar, lineer ve lineer olmayan optik özellikler gibi çeşitli kimyasal ve biyolojik alanlarda potansiyel uygulamalara sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Öte yandan, 8-hidroksikinolin (oksin olarak da bilinir) elektronik yapısı nedeniyle öne çıkan bir bileşiktir ve özellikle ışık yayan malzemeler ve OLED cihazlarda potansiyel uygulamalar için koordinasyon komplekslerinin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, Schiff bazına 8-hidroksikinolin birimini dahil etmek, enerji transfer sürecini daha iyi anlamak ve optik özellikleri ayarlamak amacıyla yeni türde ligandların koordinasyon komplekslerini oluşturabileceği bir potansiyeli beraberinde getirmektedir (Shavaleev vd., 2006).

Yöntem

8-hidroksikinolin-2-karbaldehit: 2-metil-8-kinolinol, selenyum dioksit varlığında 1,4-dioksan içinde yirmi dört saat geri soğutucu altında refluks sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ham ürün etil asetat / hegzan (17:83) ile kolon kromatografisi üzerinden saflaştırıldı. 8-hidroksikinolin-2-karbaldehit oldukça yüksek bir verimle (%79) elde edildi (Tian vd., 2015). Ürün 1H-NMR ve 13C-NMR ile karakterize edildi.

Schiff bazı sentezi: İlk aşamada, başlangıç maddesi olarak sentezlenen 8-hidroksi-2-naftaldehid ve 1-Amino-2-hidroksi-4-naftalensülfonik asit sodyum hidroksit varlığında, etonol ortamında 24 saat refluks edildi. Daha sonrasında, elde edilen reaksiyon karışımı bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırmaya devam edilerek katı ürünün oluşması sağlandı. Oluşan katı ürün süzülerek ayrıldı ve etanol üzerinden kristallendirildi. Hedef Schiff bazı olarak ((E)-3-hidroksi-4-(((8-hidrokinolin-2-il)metilen)amino)naftalen-1-sülfonik asit) saf olarak %65 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen molekülün yapısı FTIR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR gibi spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir.

Metal Kompleksinin Hazırlanması: Öncül molekül olarak bu çalışma kapsamında ilk defa sentezlenerek literatüre kazandırılmış olan Schiff bazının metal kompleksini hazırlamak için literatürde var olan yöntem ugulanmıştır. Bunun için ((E)-3-hidroksi-4-(((8-hidrokinolin-2-il)metilen)amino)naftalen-1-sülfonik asit) ilgili metal tuzu varlığında metanol-su (1:1) ortamında 4 saat refluks edilerek metal kompleksi hazırlanmış elde edilmiştir. Sentezlenen yeni bileşik etanol üzerinden kristallendirilerek saflaştırıldı. Sentezlenen ligandın metal kompleksleri yaygın olarak kullanılan spektroskopik tekniklerin kombinasyonu ile (FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları) karakterize edildi.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Schiff bazları ve onların metal kompleksleri sahip olduğu çok yönlü özellikleri birden çok alan için umut verici moleküller arasında yer almaktadır. Bu nedenle son yıllarda üzerinde en çok araştırma yapılan moleküller kategorisinde üst sıralarda yer almaktadır. Bu çok yönlü moleküller, ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetikte, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda kullanımı bakımında bilim insaları tarafından sıkça değerlendirilmektedir. Elde edilen sonuçlar onları gittikçe artan öneme sahip maddeler kategorisine üst sıralara taşımaktadır. Schiff bazlarının bir diğer önemi biyolojik olarak gösterdiği etkinlik ve yapısal olarak alkil ve aril aminlerin kondensasyonundan oluşan N-R ve N-Ar

grupları ile çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B1 vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir model olmalarıdır.

Ayrıca çağımızın hasatalığı olarak kabul edilen kanserin tedavisinde kullanılabilme özelliği nedeniyle ilaç sanayinde kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok durulanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Biyolojik aktivitelerinin nedeni eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptirler.

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadir ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayiinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar.

Kinolin heteroaromatik bir bileşik olması nedeniyle Schiff bazı türevlerinin çeşitli farmasötik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir. Dahası bazı serbest Schiff bazı ligandlarının biyoaktif olduğu bilinmesine rağmen, literatür bu tür ligandlara metal eklenmesinin aktivitelerini artırdığını göstermiştir (Adeleke vd., 2021). Diğer yandan, sülfonik asit taşıyan Schiff bazlarının sulu ortamdaki çözünürlüğü iyileştirmesinin yanı sıra metal merkezlerindeki bağlanabilirliği desteklediği ve hidrojen bağı yapma kapasitesini artırdığı bilinmektedir (Sreenivasulu, vd.). Bu çalışma ile literatürde daha önce yer almayan ((E)-3-hidroksi-4-(((8-hidrokinolin-2-il)metilen)amino)naftalen-1-sülfonik asit) metal kompleksi hazırlanacıktır.

Anahtar Kelimeler: hidroksikinolin, Schiff bazı, Metal Kompleksi

Kaynakça

Boghaei, D.M. vd., 2007. "Synthesis and characterization of novel watersoluble zinc (II) Schiff-base complexes derived from amino acids and salicylaldehyde-5- sulfonates". Journal of Coordination Chemistry, 60(3), 339-346.

Skorokhod, vd., 2007. "Synthesis and structure of Co (II), Ni (II), and Cu (II) complexes with Schiff bases, condensation products of 2-amino-4,8-naphthalenedisulfonic acid and aromatic carbinols". Russian Journal of Inorganic Chemistry, 52(7), 1006-1012.

Hosseini-Yazdi, S.A., Mirzaahmadi, A., Khandar, A.A., Eigner, V., Dušek, M., Lotfipour, F., Mahdavi, M., Soltani, S., Dehghan, G. 2017. "Synthesis, characterization and in vitro biological activities of new water-soluble copper (II), zinc (II), and nickel (II) complexes with sulfonato-substituted Schiff base ligand". Inorganica Chimica Acta, 458, 171-180.

Shavaleev, N. M., Adams, H., Best, J., Edge, R., Navaratnam, S., Weinstein, J. A. 2006. " Deep-red luminescence and efficient singlet oxygen generation by cyclometalated platinum (II) complexes with 8-hydroxyquinolines and quinoline-8-thiol". *Inorganic chemistry*, *45*(23), 9410-9415.

Tian, J., Yan, X., Yang, H., Tian, F. 2015. " A novel turn-on Schiff-base fluorescent sensor for aluminum (III) ions in living cells". *RSC advances*, *5*(129), 107012-107019.

Adeleke, A. A., Zamisa, S. J., Islam, M. S., Olofinsan, K., Salau, V. F., Mocktar, C., & Omondi, B. (2021). Quinoline functionalized schiff base silver (I) complexes: interactions with biomolecules and in vitro cytotoxicity, antioxidant and antimicrobial activities. *Molecules*, *26*(5), 1205.

Sreenivasulu, B., Vetrichelvan, M., Zhao, F., Gao, S., & Vittal, J. J. (2005). Copper (II) complexes of Schiff-base and reduced Schiff-base ligands: Influence of weakly coordinating sulfonate groups on the structure and oxidation of 3, 5-DTBC.

BOR KARBON NİTRÜR ADSORBAN SENTEZİ

Sibel Şentürk* & Hale Gürbüz

Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
senturks16@itu.edu.tr

Özet

Ağır metal içeren atık sular hem çevre hem de insan sağlığı için önemli bir tehlike unsurudur. Ağır metallerin atık sularda izin verilen deşarj limitleri altına doğru giderim yöntemleri ile indirilmesi gerekmekte; genel olarak kullanılan adsorpsiyon, çöktürme, iyon değişimi, membran ayırma gibi yöntemler içinde uygun maliyet ve giderme verimi açısından adsorpsiyon öne çıkmaktadır. Su arıtımında kullanılmak üzere yeni adsorbanlar geliştirilmesi sürekli gündemde olan bir araştırma alanıdır. Bu alanda dikkat çeken bir malzeme grubu olan bor karbon nitrür ($B_xC_yN_z$) malzemelerin sentezi başlıca termoliz, piroliz ve kimyasal buhar birikimi gibi yöntemlerle yapılabilmektedir. Bu çalışmada, melamin ve borik asit karışımlarının termolizi ile $B_xC_yN_z$ sentezinde, karışım bileşiminin ve termoliz sıcaklığının elde edilen malzemenin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Karakterizasyon yöntemi olarak XRD, FTIR, SEM ve EDS analizleri kullanılmıştır. Sentez parametrelerinin ağır metal örneği olarak seçilen kurşun (Pb^{2+}) giderimine etkisi adsorpsiyon dengesi deneyleri ile incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Karakterizasyon analizleri sentezlenen malzemenin $B_xC_yN_z$ yapısında ve adsorban olarak kullanıma uygun gözenekli tanecikler halinde olduğunu göstermiştir. Pb^{2+} iyonları için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi melamin: borik asit mol oranının 3:5 olduğu karışımdan, 500 °C termoliz sıcaklığında sentezlenen malzeme ile elde edilmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uygun olarak tek katmanlı gerçekleştiği, adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olan parametrenin başlangıç karışımındaki borik asit molar oranı olduğu görülmüştür.

Problem Durumu

Adsorban olarak yaygın kullanımı olan aktif karbonun yüksek maliyeti ve kısa kullanım ömrüne sahip olması (GadelHak et al., 2023) atık su arıtımında kullanılacak alternatif adsorban arayışlarına sebep olmuştur. Bu doğrultuda, $B_xC_yN_z$'nin atık su arıtımında kullanımı için çalışmalar yapılmıştır. Örnek olarak, Peng et al. (2018) sentezledikleri malzemelerin adsorpsiyonla Hg^{2+} ve Pb^{2+} gideriminde kullanımını incelemiştir. $B_xC_yN_z$ sentezinde termoliz yöntemi diğer yöntemlere kıyasla daha az incelenmiş bir yöntemdir. Peng et al. (2018) sentez karışımında melamin ve borik asit oranını değiştirip (3:0 ve 3:5 aralığında) çözücü olarak deiyonize su kullanarak sabit bir termoliz süresinde (4 saat) sıcaklığın (500-650 °C aralığında) etkisini incelemişken; Zhong et al. (2020) ise bor oksit, melamin ve etanol kullanarak 550 °C'de ve 2 saatte termolizle bir sentez gerçekleştirmiştir. Benzer bir çalışmada, aynı ham maddeler kullanılarak 500 °C'de 2 saatte termoliz gerçekleştikten sonra elde edilenler 2 saat boyunca 520- 600 °C'de ısıl işleme tabii tutulmuştur (Yan et al., 2010). Bildiğimiz kadarıyla literatürde termoliz yöntemiyle borik asit ve melaminin etanol içindeki karışımlarının öncül olarak kullanıldığı, reaktan mol oranı ve sıcaklığın senteze etkisinin incelendiği, elde edilen malzemenin sulardan

Pb^{2+} giderimindeki adsorpsiyon performansının değerlendirildiği bir çalışma yoktur. Bu sebeple, sunduğumuz bu çalışma literatüre yapılacak katkı için önemlidir.

Yöntem

Bu çalışmada sentez yöntemi olarak termoliz kullanılmış ve sentez koşullarının adsorpsiyon kapasitesine etkisini araştırmak için sentezlenen malzemenin sulu çözeltilerden Pb^{2+} giderimindeki performans testleri gerçekleştirilmiştir. Termoliz süresi 2 saat olarak sabit tutulup, sentez karışımının melamin: borik asit molar oranı 3:1 ve 3:5, termoliz sıcaklığı 500 ve 600 °C olarak incelenmiştir (Tablo 1). Belirlenen oranda borik asit ve melaminin etanol içinde 30 °C'de homojen bir hale gelinceye kadar karıştırılmasıyla hazırlanan öncül karışım, düşük sıcaklıkta vakum altında kurutularak termolize hazır hale getirilmiştir. Termoliz, kapaklı alümina pota içinde kül ergitme fırınında gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin karakterizasyonu için XRD, FTIR, SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Sentezlenen numunelerin kurşun giderim performansına bakmak için adsorpsiyon 50 ppm Pb^{2+} çözeltisinde 24 saatlik bir sürede gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan numune seçilip, 25-250 ppm aralığında Pb^{2+} çözeltileri ile 24 saatlik adsorpsiyon sonucunda adsorpsiyon izotermleri oluşturulmuştur. Tüm adsorpsiyon testleri 0.4 g/L katı oranında, 30 °C'de ve 185 rpm'de bir termostatik çalkalayıcı banyoda gerçekleştirilmiş olup, çözeltide kalan kurşun miktarı ICP ile belirlenmiştir. Deneysel veriler Langmuir adsorpsiyon modeli ve Freundlich adsorpsiyon modeline uyumları için değerlendirilmiştir.

Tablo 1. Sentez koşulları.

Ürün Kodu	Molar Oran	Sıcaklık (°C)
BCN1	3:1	500
BCN2	3:1	600
BCN3	3:5	500
BCN4	3:5	600

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sentezlerde elde edilen malzemelerin XRD karakterizasyonu sonucunda amorf benzeri bir yapı elde edilerek, 26.3° ve 41.3°'de $B_xC_yN_z$ malzemelerine ait pikler gözlemlenmiştir. FTIR analizi sonucunda, yapıda -NH_2, -NH-, O-H, C-N, B-O, C-N-(C)-C ya da C-NH-C ve B-N-B bağlarının görülmesi, sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermiştir. Farklı koşullarda sentezlenen numunelerin hem XRD hem de FTIR analizlerinin karşılaştırılmasından, sentez koşullarının malzemenin yapısı üzerinde bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen SEM görüntülerinde tanecikli bir yapıya ulaşılmıştır. Ayrıca, görüntülerin EDS analizlerinden öncül karışımda borik asit oranının artırılmasının yapıya giren bor oranını artırdığı belirlenmiştir. 50 ppm Pb^{2+} çözeltisinde denge adsorpsiyon kapasitesi en düşük 15,11 mg/g olarak BCN2 kodlu numune ile elde edilirken, BCN3 kodlu numune 126,81 mg/g kapasite ve %98 giderim oranıyla en iyi giderimi gerçekleştirmiştir. Sonraki adsorpsiyon izoterm

çalışmaları en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip BCN3 numunesi ile yürütülmüş; 25-250 ppm'lik çözeltiler kullanılarak oluşturulan adsorpsiyon izoterminde 209,5 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumu incelenmiş; belirleme katsayısı (R^2) 0,99 olan Langmuir adsorpsiyon modelinin incelenen sistemdeki adsorpsiyonu Freundlich modelinden daha iyi tanımladığı görülmüştür. Bu nedenle, BCN3 koduyla gösterdiğimiz $B_xC_yN_z$ malzemenin Pb^{2+} için tek katmanlı bir adsorpsiyon gösterdiği belirtilebilir (Piccin, et al., 2011). Sonuç olarak, termoliz yöntemiyle başarılı bir şekilde $B_xC_yN_z$ sentezlenmiş ve su arıtımındaki potansiyeli incelenmiştir. Sentezde termoliz sıcaklığının belirtilen aralıkta değiştirilmesinin malzemenin yapısına önemli bir etkisi görülmemesine rağmen, melamin: borik asit molar oranı adsorpsiyon kapasitesini büyük ölçüde etkilemiştir. Bu çalışmada, incelenen koşullar içerisinden molar oran 3:5 olarak gerçekleşen sentezlerin sonucunda elde edilen BCN3 ve BCN4 malzemelerinin adsorban olarak su arıtımında kullanılması uygun bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: bor karbon nitrür, adsorpsiyon, su arıtımı, ağır metaller

Kaynakça

GadelHak, Y., El-Azazy, M., Shibl, M. F., & Mahmoud, R. K. (2023). Cost estimation of synthesis and utilization of nano-adsorbents on the laboratory and industrial scales: A detailed review. *Science of the Total Environment*, *875*, 162629. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162629

Peng, D., Jiang, W., Li, F., Zhang, L., Liang, R., & Qiu, J. (2018). One-Pot Synthesis of Boron Carbon Nitride Nanosheets for Facile and Efficient Heavy Metal Ions Removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *6*(9), 11685–11694. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01951

Piccin, J. S., Dotto, G. L., & Pinto, L. (2011). Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by Chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *28*(2), 295–304. https://doi.org/10.1590/s0104-66322011000200014

Yan, S., Li, Z. B., & Zou, Z. (2010). Photodegradation of Rhodamine B and Methyl Orange over Boron-Doped g-C3N4 under Visible Light Irradiation. *Langmuir*, *26*(6), 3894–3901. https://doi.org/10.1021/la904023j

Zhong, Y., Lin, Y., Chen, Q., Ma, J., & Fu, F. (2020). Rapid photo-degradation of various organic dyes with thin-layer boron-doped graphitic carbon nitride nano-sheets under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(2), 103567. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103567

KANOLA YAĞI BAZLI EPOKSİDE ALKİD REÇİNE HARMANLARININ HAZIRLANMASI

Buse Çetin, Eren Yıldırım, Oğuz Yücel, Tuğba Erol, Serkan Emik, Tülin Banu Iyim & Işıl Acar*

Kimya Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
acar@iuc.edu.tr

Özet

Alkid reçineler, yağ veya yağ asitleri ile modifiye edilmiş poliesterlerdir. Üstün performansları, çok yönlü kullanım özellikleri ve kolay uygulanabilir olmaları nedeni ile de boya ve kaplama endüstrisinde yaygın olarak tercih edilmektedirler. Alkid reçinelerinin sahip olduğu performansları çeşitli modifikasyonlar ile büyük bir oranda geliştirilebilmektedir. Literatürde, çeşitli modifikasyonlar ile hazırlanmış modifiye-alkidler ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda, alkid reçineler, sentez sırasında veya sentez sonrasında; vinil, akrilat, üretan, stiren, fenolik, amino, epoksi, keton ve silikon gibi çeşitli kimyasallar ile reaksiyona tabi tutularak modifiye edilmektedir [1-3]. Günümüzde, alkid üretiminde kullanılan ve yenilenebilir hammadde türleri arasında yer alan bitkisel yağlar; ekonomik ve çevresel avantajları nedeniyle dikkat çekmektedir [4].

Bu çalışmada, öncelikle alkid reçine komponentlerinden biri olan bitkisel yağ (kanola yağı) epokside edilmiş, ardından epokside yağ kullanılarak dört komponentli orta yağlı alkid reçineler monogliserid yöntemi ile sentezlenmiştir. Alkid formülasyonunda, epokside kanola yağı yanı sıra, gliserin, etilen glikol ve ftalik anhidrit kullanılmıştır. Ayrıca epokside edilmemiş yağdan aynı şartlarda hazırlanan alkid reçine de epokside edilmiştir. Takiben, belirli oranlarda epokside kanola yağı/epokside alkid reçine harmanları hazırlanarak kaplama ve termal özelikleri incelenmiş ve en iyi performansı gösteren alkid formülasyonu belirlenmiştir.

Problem Durumu

Alkid kaplamaların özelliklerinin esas kaynağı reçine üretiminde kullanılan yağlardır. Bitkisel yağlar, düşük maliyetleri, büyük miktarlarda hazır bulunabilmeleri ve biyolojik olarak parçalanma potansiyelleri nedeniyle hem sentetik hem de biyobazlı polimerlerin sentezi için ilgi çekici doğal bir kaynaktır. Çoğunlukla yemeklik olarak kullanılan ve ağırlıklı olarak trigliseritlerden oluşan bitkisel yağların sadece %20'si biyoyakıt, kaplama-boya, yağlayıcı madde, plastikleştirici, yüzey aktif madde olarak kullanılır [5].

Alkid formülasyonlarında sıklıkla kullanılan çeşitli bitkisel yağ kaynakları arasında bulunan ağaç yağı, soya yağı ve ayçiçek yağı vb. yağların ortak özelliği, yüksek derecede doymamışlıklarıdır [6]. Yağ ya da yağ asitlerindeki doymamışlığın derecesi/türü, alkidin özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir [1]. Bitkisel yağlar üzerinde çeşitli kimyasal modifikasyonlar yapılmakta ve farklı ürünler elde etmek için

kullanılabilecek fonksiyonel-bitkisel yağlar elde edilmektedir [4]. Çeşitli kimyasal modifikasyonlar sonunda, bitkisel yağlardan elde edilen yağ asitlerinin omurgalarında; ester, konjuge veya konjuge olmayan ikili/üçlü bağlar ve diğer fonksiyonel gruplar içerdiği bildirilmiştir [7]. Yarı-kuruyan ve kurumayan yağlardaki doymamış bağların epoksidasyon yoluyla epokside-fonksiyonel grup dönüşümü gerçekleştirilebilmekte; alkid reçine hammaddesi olarak kullanımı durumunda, sentezlenen reçinenin bazı özellikleri değiştirilerek geliştirilebilmektedir [8].

Epokside-bitkisel yağlar endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [9]. Moleküldeki oksiran halkası yapıya termal- ve foto-stabilite sağlamaktadır. Ana avantajları, düşük maliyet ve iyi performanstır [10]. Epoksidasyon, organik peroksiasitler kullanılarak gerçekleştirilir. Oksiran (epoksit), iki karbon ve oksijenden oluşan üç üyeli halkalı eterdir [11] ve epoksidasyon, yağ asitlerinin zincirlerinde bulunan doymamış etilen (C=C) bağlarının, oksijen atomu eklenerek halkalı eterler meydana getirmesiyle oluşur. Peroksiasit; bir karboksilik asit (genellikle asetik asit), katalizör görevi gören mineral asitlerin varlığında, hidrojen peroksit ile reaksiyona girdiğinde in-situ elde edilir [9, 10]. Peroksiasit ile yapılan modifikasyon, yağın yağ asidi karbon zincirinin çift-bağlarına bir oksijen atomu kazandırır [10, 12]. Biyo- ve sentetik bazlı alkidlerin üretimi için kullanılabilecek epoksitlenmiş-yenilenebilir-bitkisel yağın türü, epoksidasyon oranı ve yağın formülasyondaki oranı, nihai alkid reçinelerinin/harmanlarının veya modifiye ürünlerin özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olabilir; kaplama özelliklerini iyileştirerek geliştirebilir [13].

Yöntem

Çalışmada, monoasit olarak olarak kanola yağı, diasit olarak ftalik anhidrit, diol olarak etilen glikol, poliol olarak gliserin ve fonksiyonel modifiye edici olarak epokside bitkisel yağ (kanola) eklenmesiyle kanola yağı bazlı epokside alkid reçine harmanlarının hazırlanması amaçlanmış, bu modifikasyonla bazı kaplama ve termal özelliklerinin iyileşmesi/gelişmesi öngörülmüştür.

Bu amaçla, öncelikle kanola yağının epoksidasyonu literatürde verildiği şekilde yapılmıştır [4]. Alkid reçine formülasyon hesaplamaları K alkid sabiti sistemine göre yapılmıştır [14]. Orta yağlı, dört komponentli alkid reçineler, monogliserid yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentez reaksiyonları, mekanik karıştırıcı, Dean-Stark parçası, gaz geçirme sistemi ve kontakt termometre içeren cam reaktör sisteminde iki aşamada (alkoliz ve esterleşme) gerçekleştirimiştir. Alkoliz aşamasında, epokside yağ ile poliolden kısmi ester (monogliserid) hazırlanmış, esterleşme aşamasında ise, kalan hidroksil grupları, dibazik asitle reaksiyona tabi tutulmuştur. Alkoliz aşaması 230-240°C'de gerçekleştirilmiş, reaksiyonunun tamamlandığı, yağın metanolde çözünmemesine karşılık, monogliseridin metanolde çözünmesiyle belirlenmiştir. Alkoliz sonrasında, sıcaklık 200oC'ye düşürülmüş, dibazik asit ilavesi yapılmış ve sistem 230-250°C'ye ısıtılarak istenilen asit indisi değerine ulaşılıncaya kadar bu sıcaklıkta reaksiyona devam edilmiştir. Epokside edilmemiş yağdan da aynı şekilde alkid reçine hazırlanmış, aynı prosedüre göre epokside edilmiştir. Takiben, belirli oranlarda epokside kanola yağı/epokside alkid reçine harmanları hazırlanmıştır. Kurutucu ilavesinden sonra aplikatör kullanılarak cam/metal plakalara alkid filmler hazırlanmış, kaplama ve termal özellikleri ilgili standartlara göre test edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, boya/kaplama endüstrisinde kullanılabilecek alkid reçinelerin kaplama/termal özelliklerinin geliştirilmesi için epoksidasyon işlemi ile bitkisel yağın ve alkidin performansının geliştirilmesi ve potansiyel kullanımı öngörülmüştür. Bu amaçla, kanola yağı kullanılarak, farklı oranlarda epokside kanola yağı/epokside alkid reçine harmanları hazırlanmıştır.

Yapılan ön deneme sonuçlarına göre, yüzey kaplama testleri ve termal analizler sonunda literatürde yer alan benzer çalışmalara yakın sonuçlar elde edilmesi öngörülmektedir. Literatürde, farklı türde yağlar kullanılarak sentezlenen Jatropha yağı [4], Soya tohumu yağı [10], Camelina sativa yağı [13] ve Neem yağı [15] içeren epokside yağ esaslı alkidlerin daha kısa sürede, daha hızlı kuruduğu, sertliklerinin bir miktar arttığı ve termal dayanımlarının iyileştiği gözlenmiştir.

Epoksitlenmiş bitkisel yağlar, epoksit halkalarının yüksek reaktivitesi nedeniyle, sentezlenen polimerin özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir, epoksitlenmiş bitkisel yağlar reçinenin yapısında ek dallar oluşturabilir. Daha yüksek fonksiyonaliteye sahip bitkisel yağ, daha dallanmış yapılara sahip reçineler elde edilmesine izin verebilir. Bitkisel yağın iyot sayısına bağlı olarak, farklı oksiran halkaları içeriğine sahip epoksitlenmiş yağlar elde edilebilir [13].

Alkid reçinelerinin kuruma özelliğini, kullanılan yağ/yağ asidinin kimyasal yapısı belirler. Kuruma, yağ/yağ asitlerindeki çift bağların, havanın oksijeni ile birleşerek peroksitleri oluşturması ve sonrasında polimerizasyon ve çapraz bağlanma ile ağ yapının oluşması şeklinde gerçekleşmektedir [16]. Dolayısıyla, bitkisel yağların kimyasal modifikasyonu, kuruma özelliğini ve bu tür yağlardan sentezlenen reçinenin performans kalitesini değiştirecektir [8].

Epoksi grubu, kürlenme sırasında reçine modifikasyonunda kullanılan diğer kimyasallarla reaksiyona girebilir ve sert/dirençli kaplamalar verebilir. Alkidin kürleme reaksiyonu, atmosferik oksijen ve C=C reaksiyonu ile hidroperoksit oluşumu ile başlar. Takiben, hidroperoksitler ayrışarak alkoksi ve hidroksil serbest radikalleri oluşturur. Serbest radikaller birbirleriyle reaksiyona girerek çapraz bağlar oluşturur ki bu da, reçine filminin kuruma süresi karakteristiğini değiştirir [15].

Alkid reçinenin epoksidasyonunun çapraz bağlanma reaksiyonlarını kolaylaştırdığı ve çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırdığı gözlenmiştir. Alkid reçinelerin kürlenme sürelerinin, termal stabilitelerinin, önemli ölçüde iyileştiği rapor edilmiştir. Serbest karboksil grupları ve epoksit halkalarının açılması ile üretilen hidroksil gruplarının transesterifikasyon reaksiyonları ile moleküler yeniden düzenlenmelerin polimer ağlarının çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasına neden olduğu, bunun da alkid reçinelerinin termal stabilitesini etkileyen bir faktör olabileceği ifade edilmiştir [4, 13]. Polimer ağlarının polar fonksiyonel gruplarının (hidroksil, epoksi, karbonil, eter vb.) güçlü elektrostatik ve H-bağı etkileşimlerinin, sertlik/mukavemet artışında etkili olduğu rapor edilmiştir [4].

Tüm bu durumlar toplu olarak değerlendirildiğinde, epokside kanola yağı/epokside alkid reçine harmanlarının daha hızlı kuruması, sertliklerinin artması ve termal dayanımlarının iyileşmesi beklenmektedir. Yarı-kuruyan bitkisel yağları kimyasal reaksiyonlarla dönüştürmek/modifiye etmek,

bitkisel yağ hidrokarbon zincirine epoksit gibi bir fonksiyonel grubu dahil ederek ek dallanmalar oluşturabilmek ve bu şekilde modifiye edilmiş epokside yağı alkid reçine sentezinde kullanabilmek mümkündür.

Anahtar Kelimeler: Alkid reçine, epoksidasyon, kaplama özellikleri, termal özellikler, harman, kanola yağı.

Kaynakça

[1] Sharmin, E., et al. (2016). Recent Advances in Environment-Friendly Alkyd Nanocomposites Towards "Greener" Coatings. Green Nanotechnology - Overview and Further Prospects. InTech Open access publishers. https://www.intechopen.com/chapters/50180

[2] Jones, F.N. (2003). Alkyd Resins. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. https://doi.org/10.1002/14356007.a01_409

[3] Hofland, A. (2012). Prog. Org. Coat., 73(4), 274-282.

[4] Gogoi, P., et al. (2015). ACS Sustain. Chem. Eng., 3(2), 261-268.

[5] Wang, R. (2014). Manufacturing of vegetable oils-based epoxy and composites for structural applications. Doctoral Dissertations. Missouri University of Science and Technology.

[6] Ogunniyi, D.S., Odetoye, T.E. (2008). Bioresour. Technol., 99(5), 1300-1304.

[7] Lu, Y., Larock, R.C. (2009). ChemSusChem, 2(2), 136-147.

[8] Anya, A., et al. (2016). Am. Chem. Sci. J., 15(2), 1-7.

[9] Campanella, A., et al. (2004). Green Chem., 6(7), 330-334.

[10] Kyenge, B.A., et al. (2012). Int. J. Mod. Org. Chem., 1(2), 66-71.

[11] Mahadi, M.B., et al. (2022). IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 1257, 1. IOP Publishing.

[12] Suzuki, A.H., et al. (2016). Biological materials as precursors for the production of resins. In: Advances in Environmental Research, (Ed: Daniels, J.A.) 49, 1, 1-38, Nova Science Publisher, Inc.

[13] Nosal, H., et al. (2016). Prog. Org. Coat., 101, 553-568.

[14] Patton, T.C., 1962, Alkyd Resin Technology, John Wiley and Sons, New York, USA.

[15] Jack, I.R., et al. (2016). Am. J. Appl. Chem., 4(4), 120-124.

[16] Klaasen, R.P., Van der Leeuw, R.P.C. (2006). Prog. Org. Coat., 55(2), 149-153.

AKRİLİK AŞILANMIŞ KLORLU POLİOLEFİNLER VE KAPLAMA UYGULAMALARI

Recep Furkan Turan*, Levent Babayiğit & Cemil Dızman

Izel Kimya Ar-Ge Merkezi
recep.turan@izelkimya.com.tr

Özet

Tek komponent akrilikler piyasada hızlı kürlenmeleri, kolayca şekillendirilebilmeleri ve ikinci bir bileşene ihtiyaç duymamaları gibi nedenlerle tercih edilmektedir. Özellikle yol çizgi boyalarında, metal, plastik ve galvanize yüzey kaplaması olarak ve sprey boyalar gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Tek komponent akrilikler çift komponent akriliklere göre sağladıkları uygulama kolaylıkları, hızlı kurumaları ve daha ucuz olmalarından dolayı son yıllarda kullanımlarında ciddi artışlar olmuştur. Plastik yüzeylere yapışma özelliklerinin düşük olması nedeniyle bu alanlarda kullanımını kısıtlamaktadır. Klor gruplu poliolefinin mükemmel hava direnci, ozon direnci, kimyasal direnç, yüzey yapışmasını artırma, alev geciktirme gibi benzersiz özelliklerini bağlayıcıya vermektedir. Bu çalışmada klorlu poliolefin metakrilik asit, butil akrilat, metil metakrilat aşı polimerizasyonu ile modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye akrilik polimerler hali hazırda şirketimiz bünyesinden üretimi yaptığımız akrilik reçineler ile boya ve vernik formulasyonları hazırlanarak kuruma hızı, sertlik, parlaklık vb. gibi çeşitli fiziksel özelliklerin kıyaslaması yapılmıştır. Metal ve plastik (Polipropilen(PP), Akrilonitril-butadienstiren (ABS)) yüzeylerine yapışma davranışları incelenecektir. Elde edilen kaplamaların metal ve plastik yüzeylerde gösterdikleri yapışma, fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilmiştir. Bu kapsamda elde edilecek modifiye edilmiş klorlu poliolefin reçine kaplamaların fiziksel ve kimyasal analizleri (FTIR, NMR, DSC, TGA, renk, viskozite, asit sayısı, katı, yapışma gücü vb.) yapılmıştır.

Problem Durumu

Dünyada boya ve reçine sektöründe genellikle plastik yüzeylere çift bileşenli bağlayıcı kulanım söz konusudur. Çift birleşenli bağlayıcı kullanımının dezavantajları oldukça fazladır. Geç kuruma, ikinci bir birleşene ihtiyaç (sertleştirici), maliyetin yüksek olması ve çift bileşen bağlayıcının termoset polimer oldukları için sert ve esnek olmamaları gibi birçok dezavantajı mevcuttur. Bu dezavantajların klorlu poliolefin modifiyeli termoplastik akrilik bağlayıcı ile giderilmesi ön görülmüştür. Tek bileşenli olan klorlu poliolefin modifiyeli termoplastik akrilik bağlayıcılar sertleştiriciye gerek duymadığı için maliyet azaltma, esneklik, yüzey yapışmasını iyileştirme ve alev geciktirici gibi sonuçlar elde edilmiştir. Genel olarak kullanılan plastik yüzeyler (Polipropilen(PP), Akrilonitril-butadienstiren (ABS)) boya veya vernik kaplanmadan önce yüzeyleri boya veya vernik yapışması için ısıl işlem veya zımparalama işlemi uygulanmaktadır. Bu işlem plastik yüzey kaplamalarında maliyeti ve zamanı artırmaktadır. Bu sorunu gidermek için plastik yüzeylerin kaplanması için ön işlem olmadan klorlu poliolefin akrilik modifiyeli termoplastik akrilik bağlayıcı geliştirilmiştir. Şirket bünyesinde üretimini yaptığımız akrilik reçineler ile bu çalışmada sentezlenen akrilik ile modifiye edilmiş klorlu poliolefinleri karıştırarak iki ürün

arasındaki fiziksel, boya ve vernik testlerinin karşılaştırılması yapılmış ve ürün iyileştirmesi için gereken aksiyonlar alınmıştır.

Yöntem

1-Literatür araştırması: Literatür araştırması konu ile ilgili yeni makalelerin ve patentlerin incelenmesi, proje devam ederken oluşabilecek sorunlar için alternatif yolların belirlenmesi ve çözümlerin ortaya çıkması sağlanmıştır.

2-Sentez çalışmaları: İlgili makaleler ve patentlerin incelenmesi ile klorlu poliolefinlerin akrilik monomerler ile aşı polimerizasyonu gerçekleştirilerek modifiye edilip üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Aşı polimerizasyonunda kullanılacak monomerlerin (Bütil akrilat, stiren, metil metakrilat, akrilik asit vb). seçimi ile istenilen performans özelliklerinin değişmesi sağlanmıştır.

3- Analiz çalışmaları: Akrilik monomerler ile modifiye edilen klorlu poliolefin reçinenin Nükleer Manyetik Resonans (NMR), Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi(FTIR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termal Gravimetrik Analiz (TGA) kullanılarak yapıların özellikleri çıkarılmıştır. Kaplamaların ürün özellikleri için Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOİ), parlaklık, yapışma, taber aşınma, yüzey sertliği, tuz sprey testi testleri yapılmıştır.

4-Uygulama: Elde edilen akrilik klorlu poliolefin reçinenin katı, asit, viskozite (gardner ve/veya Brookfield) ve renk(Gardner) gibi analizleri sonuçları hazırlanmış ve hâlihazırda üretim yapılan reçinelerimizle fiziksel özelliklerini kıyaslanmıştır. Uygulama esnasında oluşan bilgi birikimi ve çözüm önerileri raporlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Akrilik monomerler (metakrilik asit,vbutil akrilat, metil metakrilat) ile klorlu poliolefini aşılayarak istenilen reçinenin başarı ile sentezlenmesi ve elde edilen akrilik klorlu poliolefin reçinenin karakterizasyon testlerinin literatür taramalarında çıkan sonuçlara uygun şekilde gelmesidir. Çalışmada üretilecek yapışma gücü artırılmış akrilatlar çeşitli verniklerin veya boyaların hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu çeşit akrilatlar yurt dışından temin edilmekte olup ülkemizde üreticisi bulunmamaktadır. Fabrikamızda ürettiğimiz tek komponent akrilatların satışı her yıl artış göstermekle birlikte yapışma özellikleri artırılması halinde daha fazla satış olacağı ve hâlihazırda ürettiğimiz akrilik polimerlere de ikame olabileceği öngörülmektedir. Vernik ve boya sektöründe kullanılan akriliklerin yüzeylere yapışmasını sağlayan yapışma ajanları (adhesion promoter) yurtdışından alınmakta olup bu proje kapsamında elde edilen akrilik polimerlerin üretimi ile bu ve benzer yapıdaki pahalı kimyasalların kullanımında azalmaların olacağı ve bu kapsamda ülke ekonomisine fayda sağlanması hedeflenmektedir. Hâlihazırda üretimini yaptığımız akrilatlar ve yeni geliştirdiğimiz ürünlerin yapışma, kuruma, parlaklık ve sertlik gibi fiziksel özellikleri birbirleri ile kıyaslanacaktır. ve klorlu poliolefin yapılarının etkileri tespit edilmiştir. Sentezlenen reçinelerin yapısının aydınlatılması için NMR ve FTIR ile tespiti yapılmıştır. Aynı zaman da reçinelerin Tg değerinin tespiti için DSC analizi yapılmıştır. Reçineler ile kaplama çalışmaları yapıldıktan sonra sertlik, yapışma, renk, yıpranma, kimyasal dayanım,

korozyon dayanımı (tuz testi) gibi testleri yapılmıştır. Ayrıca metal yüzeylerde de pozitif katkı yapması beklenen bu geliştirme ile mevcut pazarda daha rekabetçi tek komponent akriliklerin piyasada önemli bir pazar payı bulması hedeflenmektedir. Üstün özellikli bu reçineler ile yurtdışından alınan yapışması güçlü tek komponent akriliklere ikame sağlanırken, otomotiv parçalarının yapımında kullanılan yapışması zor olan PP ve ABS yüzeylerine çok iyi yapışan bu akrilikler piyasaya arz edilecektir.

Anahtar Kelimeler: akrilik reçine, klorlu poliolefin, modifiye polimer

Kaynakça

(1) Hu, W., Bai, Y., Zhang, C., Li, N., & Cheng, B. (2018). Coating based on the modified chlorinated polypropylene emulsion for promoting printability of biaxially oriented polypropylene film. *Journal of adhesion science and Technology*, *32*(1), 50-67.

(2) Ma, Y., Farinha, J. P. S., Winnik, M. A., Yaneff, P. V., & Ryntz, R. A. (2004). Compatibility of chlorinated polyolefin with the components of thermoplastic polyolefin: A study by laser scanning confocal fluorescence microscopy. *Macromolecules*, *37*(17), 6544-6552.

(3) Bai, Y., Zhang, C., Li, M., & Liu, W. (2014). Graft modification of chlorinated polypropylene and coating performance promotion for polypropylene. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *48*, 231-237.

(4) Wang, X., Dong, X., & Liu, D. (2010). Synthesis, characterisation and properties of polyurethane grafted chlorinated polypropylene and its composites. *Polymers and Polymer Composites*, *18*(3), 153-158.

(5) Dong, X. R., Liu, D., Sun, P. Q., & SUN, S. H. (2007). Synthesis of acrylic modified chlorinated polypropylene and its solvent solubility.x”

PEROVSKİT KUANTUM NOKTALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mütahire Tok [1,*], Çisem Kırbıyık Kurukavak [1], Tuğbahan Yılmaz [2] & Mahmut Kuş [1]

[1] Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
[2] Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Elektrik ve Enerji Konya Teknik Üniversitesi
mutahiretok@gmail.com

Özet

Son yıllarda organik-inorganik kurşun halojenür perovskit kuantum noktaları (MAPbX3 (X=Cl,Br,I), nanokristal ailesinin yeni bir üyesi olarak ortaya çıkmıştır. Bu organometal halojenür perovskit kuantum noktalar yüksek fotolüminesans kuantum verimleri, ayarlanabilir emisyon spektrumları, yüksek renk yoğunluğu gibi olağanüstü optik özellikleri nedeniyle ışık yayan diyotlardan [1,2], güneş pillerine [3,4], fotodedektörlerden [5] lazer teknolojisine [6] kadar pek çok alanda kullanım alanına sahiptir [7]. Bunların yanı sıra perovskit kuantum noktalar (Per-KN) yüksek fotolüminesans kuantum verimleri (%60-%90), geniş dalga boyu aralığına sahip olması (400-800 nm) ve ultra dar bant emisyonları (<30 nm) sergilemesi onları yarı iletken teknolojisi için potansiyel adaylar haline getirmektedir. Fiziksel olarak, gözlenen büyük eksiton bağlama enerjisi, kendini pasifleştiren yüzey ve gelişmiş doğrusal olmayan özellikleri nedeniyle perovskit kuantum noktalar büyük ilgi görmektedir. Yapılan çalışmada, Per-KN'lar LARP (ligand destekli yeniden çöktürme) yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntemde perovskit kuantum noktaların sentezi için, uygun miktarda PbX2 ve Cs_2CO_3'ın oleilamin, oktadesen ve oleik asit içinde bir süre karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak dağılması sağlanmış daha sonra oda sıcaklığında ultrasonik çubuk yardımıyla 30 dk boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırılarak hazırlanmıştır. Per-KN'lar santrifüjleme yoluyla çözücüden ayrılmıştır. Per-KN'ların optik analizleri UV–Vis ve fotolüminesans spektrometresi ile yapılmıştır. Per-KN' ların yapısal ve morfolojik karakterizasyonları XRD, SEM ve TEM teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Problem Durumu

Perovskite nanokristaller olarak da bilinen Per-KN'lar yığın yapılı perovskitelere göre üstün özellikler sergilemesi nedeniyle giderek daha çekici hale gelmiştir. Per-KN' ların üretilmesi için yaygın olarak oktan ve heksan gibi daha çevre dostu polar olmayan organik çözücüler kullanılır iken, yığın yapılı ince film perovskitler normalde N,N-dimetilformamid gibi oldukça zehirli polar aprotik çözücüler kullanılarak işlenir. Ayrıca Per-KN'lar yüksek yüzey enerjileri ve kuantum sınırlandırma etkileri, faz geçiş sürecini etkili bir şekilde engelleyebildiğinden cihazlara daha uzun ömür sağlayabildikleri için faz yapısında son derece kararlıdır. Per-KN'ların absorpsiyon spektrumları ve enerji seviyeleri, Per-KN tabanlı optoelektronik cihazlar için daha iyi enerji seviyesi ve absorpsiyon eşleşmesi sağlayan boyut değişimi ile kolayca ayarlanabilir. Tüm bu özelliklere ek olarak, Per-KN'lar olağanüstü derecede yüksek fotolüminesans kuantum verimi (PLQY), keskin emisyon özellikleri ve ihmal edilebilir elektron/boşluk yakalama gibi yüksek kusur toleranslı yapıya ve benzersiz optoelektronik özelliklere sahiptir, bu nedenle

potansiyel olarak fotoelektrik cihazlara olağanüstü performans kazandırır. Ayrıca çoklu eksiton etkisi, dar bant aralığına sahip Per-KN'ların Shockley-Queisser sınırını aşmasını sağlayarak üstün teorik verimlilik sağlar. Bu kapsamda yapılan çalışmada LARP yöntemi kullanılarak Per-KKN' ların sentezi yapılmıştır. Sentezi yapılan Per-KN'ların karakterizasyonu için SEM, UV-Vis ve fotolüminesans teknikleri kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyonlardan alınan sonuçlar yorumlandığında sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmüştür.

Yöntem

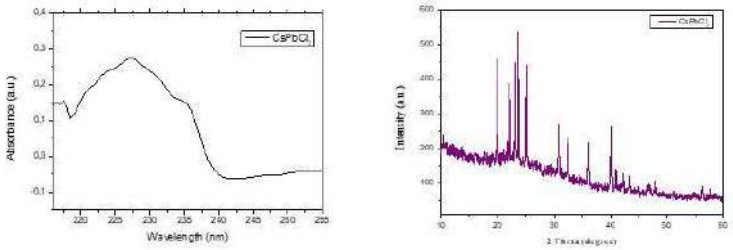
Perovskit kuantum noktaların (Per-KN) başarılı sentezi için ligant destekli yeniden çöktürme (LARP) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde metal halojenür ($PbCl_2$ (Sigma-Aldrich, %99), PbBr2 (Sigma-Aldrich, %99) ve PbI2 (Sigma-Aldrich, %99)) ve Cs_2CO_3'ın (Sigma-Aldrich, %99) oleil amin (Sigma Aldrich ≥ 98) oleik asit (Merck ≥ 99) ve oktadesen (Merck) içerisinde ultrasonik çubuk (Sonopuls HD 3100, Bandelin) ile 30 dk boyunca karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Reaksiyon sırasında, reaksiyon karışımının renk değişimi açıkça görülmüş, bu da perovskite nano kristallerin oluşumunu göstermiştir. Örneğin, renksiz reaksiyon karışımı, $CsPbBr_3$ oluşumu durumunda kademeli olarak "turuncu-sarı", renge dönüşürken, $CsPbI_3$ koyu turuncu-kahve rengine, $CsPbCl_3$ ise sarı-beyaz bir renge dönüşür. Saflaştırma için elde edilen çözelti 6500 devirde 10 dakika boyunca santrifüj edilerek çözücüden uzaklaştırılmış ve kalıntı hegzan ile tekrar çözülerek yeniden santrifüj işlemi uygulanmıştır. Büyük parçacıklarından arındırılan Per-KN' lar UV ışığı uyarımı altında güçlü flüoresans emisyonu sergilemiştir. Farklı hetero-atom katkılama işleminin nasıl etki ettiğini anlamak için, KKN' ların boyut, homojen dağılım ve yapısal analizleri farklı karakterizasyon teknikleri yardımıyla incelenmiştir.

Şekil 1. LARP (ligand destekli yeniden çöktürme) yöntemi ile $CsPbX_3$ sentezi.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

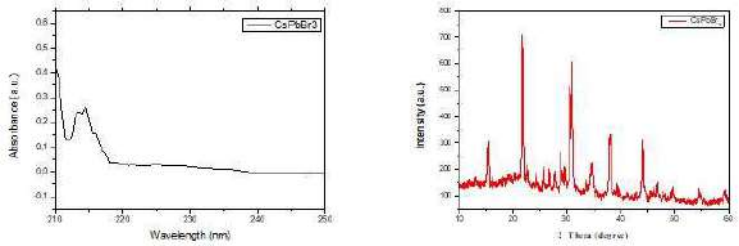
Ligant destekli yeniden çöktürme yöntemi (LARP) Şekil – 1' de detaylı olarak verilmiştir. Bu yöntem ile Cl, Br, I gibi farklı halojenler kullanılarak sentezlenen CsPbX3 (X: Cl, Br, I) Per-KN' lar perovskit kuantum noktaların (Per-KN) yapısal ve morfolojik karakterizasyonları X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Per-KN çözeltisinin optik analizleri UV - Vis spektrometresi ile incelenmiştir. Şekil 2' de hegzan içerisinde hazırlanan CsPbCl3 çözeltisinin UV-Vis absorbans spektrumu ve XRD grafiği verilmiştir. Şekil 2' de görüldüğü gibi maksimum absorbans değeri 227.5 nm 'de tespit edilmiştir. X

ışını kırınım (XRD) modeli ise (Şekil 2), karakteristik kırınım tepe noktalarıyla CsPbCl3'ün kübik fazını göstermektedir [8].



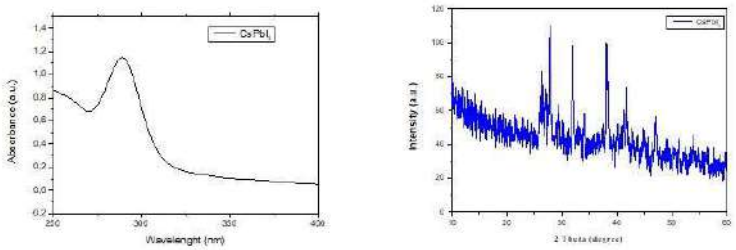
Şekil 2. $CsPbCl_3$'e ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve XRD grafiği

Şekil 3' te hegzan içerisinde hazırlanan $CsPbBr_3$ çözeltisinin UV - Vis absorbans spektrumu ve XRD grafiği verilmiştir. Şekil 3' te görüldüğü gibi maksimum absorbans değeri 214.5 nm' de tespit edilmiştir. X ışını kırınım (XRD) modeli (Şekil 3), karakteristik kırınım tepe noktalarıyla $CsPbBr_3$'ün kübik fazını göstermektedir [9 ,10].



Şekil 3. $CsPbBr_3$' e ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve XRD grafiği

Şekil 4' te hegzan içerisinde hazırlanan CsPbI3 çözeltisinin UV - Vis absorbans spektrumu ve XRD grafiği verilmiştir. Şekil 4' te de görüldüğü gibi, maksimum absorbans değeri 289 nm' de tespit edilmiştir. X ışını kırınım (XRD) modeli (Şekil 4), karakteristik kırınım tepe noktalarıyla CsPbI3'ün kübik fazını göstermektedir [11].



TEŞEKKÜR: Bu çalışma 121F377 numaralı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Perovskit Kuantum nokta, Sentez, Karakterizasyon

Kaynakça

1. Van Le, Q., H.W. Jang, and S.Y.J.S.M. Kim, Recent advances toward high-efficiency halide perovskite light-emitting diodes: review and perspective. 2018. 2(10): p. 1700419.

2. Wang, H.C., et al., Perovskite quantum dots and their application in light-emitting diodes. 2018. 14(1): p. 1702433.

3. Rong, Y., et al., Challenges for commercializing perovskite solar cells. 2018. 361(6408): p. eaat8235.

4. Jung, H.S. and N.G.J.s. Park, Perovskite solar cells: from materials to devices. 2015. 11(1): p. 10-25.

5. Shen, C., et al., Stabilization of MAPbI3 Nanocrystals by Dual Ligands for Photodetectors. 2021. 4(10): p. 10334-10343.

6. Hu, Z., et al., Advances in metal halide perovskite lasers: synthetic strategies, morphology control, and lasing emission. 2021. 3(3): p. 034002-034002.

7. Tang, Y., et al., In-situ synthesis of MAPbBr3 perovskite quantum dot-polycaprolactone composites with enhanced photoluminescence quantum yield and stability. Materials Today Communications, 2023. 35: p. 106220.

8. Protesescu, L., et al., Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX3, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. Nano Letters, 2015. 15(6): p. 3692-3696.

9. Qaid, S., et al., Ultra-Stable Polycrystalline CsPbBr3 Perovskite–Polymer Composite Thin Disk for Light-Emitting Applications. Nanomaterials, 2020. 10: p. 2382.

10. Zhao, M., et al., Ellipsometric study of the complex optical constants of a CsPbBr3 perovskite thin film. Journal of Materials Chemistry C, 2018. 6.

11. Yan, W., et al., Experimental Determination of Complex Optical Constants of Air-Stable Inorganic CsPbI3 Perovskite Thin Films. physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 2020. 14.

KONTROLLÜ AKTİF MOLEKÜL SALIMI YAPABİLEN ZIF-8 NANOPARTİKÜLÜ KATKILI PEKTİN HİDROJEL

Hatice Yolaçan, Ece Karakaş, Elifnur Kaçan*, Karya Akbıyıkoğulları, Ö. Zeynep Güner-Yılmaz, Anıl Yılmaz, Mehran Aliari, Banu Kocaağa, Ahmet Sirkecioğlu & F. Seniha Güner

Kimya Mühendisliği İstanbul Teknik Üniversitesi
elifnurkacan6@gmail.com

Özet

Bu çalışmada kontrollü aktif molekül salımı yapabilen, pektin temelli ZIF-8 nanopartikülü katkılı hidrojel kompozit formunda bir biyomalzeme geliştirilmiştir. Pektin polimeri yüksek molekül ağırlıklı, sulu ortamda şişerek çözünmeyen ağ yapılı hidrojellere dönüşebilen, esnek, dallanmış lineer bir polisakkarittir. Pektin hücre, gen, protein, büyüme faktörü ve ilaçların homojen bir şekilde yüklenebilmesi sayesinde biyomedikal uygulamalarda umut vadeden malzemelerin başında gelmektedir. Aktif molekül olarak Allantoin (ALL) seçilmiştir. ZIF-8 nanopartikülü, yapısının kontrollü salıma katkısı ve kontrollü ilaç salınım sistemlerindeki verimliliği dolayısıyla aktif molekül deposu olarak kullanılmıştır.

Hazırlanan hidrojeller Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Temas açısı, X-Işını kırınımı (XRD), saydamlık ve şişme deneyleri ile karakterize edilmiş, aktif molekül yükleme ve salım çalışmaları UV-Spektrofotometre ile izlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, ALL moleküllerinin ZIF-8 nanopartikülleri ve pektin matriks sistemine yapısal bir değişikliğe uğramadan başarılı bir şekilde yüklendiği ve hem ZIF-8 nanopartikülleri hem de ZIF-8 katkılı pektin matriksten kontrollü salınabildiği belirlenmiştir. Görsel gözlem ile yapılan incelemelerde ise yaklaşık 0.1 mm kalınlığında olan, homojen ve pürüzsüz bir yapı sergileyen hidrojellerin, çok küçük açılara ulaşılan parmak bükme hareketlerinde dahi bütünlüklerini bozmadan, herhangi bir kırılma yaşamadan durabildikleri belirlenmiştir.

Problem Durumu

Bu çalışma, kontrollü aktif molekül salımında kullanılabilecek akıllı, pektin temelli bir biyomalzeme geliştirilmesini amaçlanmaktadır. Doğal bir kaynak olan pektin polimeri, enjekte edilebilir formda hazırlanabilmesi, biyo-uyumlu olması, kendini iyileştirme özelliği gösterebilmesi, bir geri dönüşüm ürünü olabilmesi ve maliyetinin düşük olması nedeniyle tercih edilmiştir. Pektin jeller uygun form, konsantrasyon ve çapraz bağlayıcılar kullanılarak mikro ve nano partikül, film, kaplama malzemesi, enjekte edilebilir jeller [1]-[2], nazal salım veya katı doku iskelesi gibi çok çeşitli fiziksel formlarda oluşturulabilirler [3]. Üç-boyutlu yazıcılarda basılabilmekte, yara örtüsü, kemik doku rejenerasyonu [4] enkapsülasyon, kontrollü ve hedefli salım sistemlerinde başarıyla kullanılmaktadır.

ZIF-8 formundaki metal organik kafes yapı konak partiküller, allantoin aktif moleküllerinin kontrollü salım mekanizması için uygun olduğuna karar verilmiştir. ZIF-8 yapısı nedeniyle, kontrollü aktif molekül salınımına katkısı [5] ve kontrollü ilaç salınım sistemlerindeki verimliliği [6] nedeniyle tercih edilmiştir. Metal organik kafes yapılar, yüksek orandaki porlu yapıları, ayarlanabilir yüzey karakteristikleri, çok fonksiyonlu kafes yapıları, ayarlanabilir por büyüklükleri ve ilaç moleküllerini yüzeyinde veya nanopartikülün içinde tutabilmeleri dolayısıyla kullanılmışlardır [7]. ZIF-8 in, Zn (+2) elementini bünyesinde barındırması sebebiyle ZIF-8'e önemli oranda antibakteriyel etki sağlayacağı öngörülmüştür. ZIF-8 ve polikaprolaktan nanofiberlerinin kullanıldığı bir çalışmada yapılan analizler sonucunda ZIF-8 in bakteri oluşumunu engelleyip inflamasyonu azalttığı ve kontrollü aktif molekül salınımını da hızlandırdığı gözlemlenmiştir.

Yöntem

Bu çalışma kapsamında aktif molekül ALL, ZIF-8 nanopartikülü içerisine oda sıcaklığında yüklenmiştir. Bu amaçla, öncelikle sentezlenen nanopartiküller, yapıdaki uçuculardan arındırılmak için 120 °C'de vakum altında aktive edilmiştir. pH değeri 4.6 olarak ayarlanacak şekilde 0.75mg/ml ve 1.5mg/ml seyrek çözeltiler hazırlanmış ve aktif molekül: ZIF-8 oranı 1:1, 1.5:1 ve 3:1 olacak şekilde bir vial içerisindeki ZIF-8 nanopartikülleri üzerine eklenmiştir. Hazırlanan süspansiyonlar, 100 rpm dönme hızındaki bir orbital karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. ALL yükleme ve salımı UV/VIS spektrometresi kullanılarak izlenmiş ve çözeltiden numune alınarak ölçülmüştür. ALL yüklü ZIF-8 nanopartikülleri süzülerek, yüklenmemiş ALL çözeltisinden arındırıldıktan sonra yıkanıp kurutulmuşlardır. Ardından bu ALL yüklü kuru nanopartiküller, iki saat boyunca 150 d/d hızındaki bir manyetik karıştırıcı üzerinde karışmış olan pektin (%2 ağ/ağ) – gliserin (%5 ağ/ağ) çözeltisi üzerine eklenmiş, elde edilen süspansiyon 24 saat boyunca karanlık bir ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda bir petri kabındaki 10 ml CaCl2 çözeltisinin üzerine eklenerek, kendiliğinden jelleşme sağlanmış ve 27 ± 1 °C sıcaklığında 100 d/d dönme hızındaki orbital karıştırıcı içinde kurutulmuştur.

Sentezlenen hidrojeller FT-IR, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Temas açısı, X-Işını kırınımı (XRD), temas açı ölçer, saydamlık analizi ve görsel gözlem ile karakterize edilmişlerdir. Ardından hidrojellerin şişme ve aktif molekül salım davranışları belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada ALL moleküllerinin aktif molekül deposu olarak kullanılan ZIF-8 nanopartiküllerine rahatça tutunabildiği ve sentezlenen allantoin yüklü ZIF-8 katkılı pektin hidrojellerin pürüzsüz ve şeffaf oldukları görülmüştür.

FTIR spektrumlarında, pektin hidrojelin karakteristik piki olan -COO- gruplarını temsil eden 1615cm^{-1} civarındaki pik, aktif molekül ve konak partiküllerin eklenmesiyle daha düşük dalga boyu aralığı olan 1596-1601cm^{-1} aralığına kaydığı görülmüştür. Bu durumun pektin hidrojeli ile nanopartiküller ve aktif moleküller arasında oluşan etkileşimlerle hidrojen bağlarının arttığının bir göstergesidir. 1330 ve 850cm^{-1} civarında allantoin moleküllerinin C-N bantlarını temsil eden pikler görülmüştür. ZIF-8 nanopartiküllerinin karakteristik pikleri olan, 2931 cm^{-1}'deki C = N bağlarının gerilme piki 2934cm^{-1}'ye

kaymıştır. 1310 cm^{-1} 'deki metil gruplarının N-H titreşiminden ve C–H germe bantlarından kaynaklanan pik, 1330 cm^{-1} ve C=N bandından kaynaklanan pik ise 1601 cm^{-1} görülmüştür. Bu değişimlerden ZIF-8 nanopartiküllerinin hidrojel matrikse başarılı bir şekilde yüklendiği anlaşılmaktadır.

Makroskobik gözlem ile yapılan incelemeler, hidrojellerin çok küçük açılara ulaşılan parmak bükme hareketlerinde dahi bütünlüklerini bozmadan, herhangi bir kırılma yaşamadan durabildiklerini göstermiştir. Bu durum, pektin hidrojelinin bilinen 'kayma incelmesi' yapısına sahip olması ve kullanılan uygun konsantrasyondaki çapraz bağlayıcı oranı ile açıklanabilir.

ALL molekülü yüklü, ZIF-8 katkılı pektin hidrojelinin P-(ZIF-8-ALL5) temas açısı 33.8 ± 1.0° olarak ölçülmüştür. Bu durum hazırlanan biyomalzemenin oldukça hidrofilik bir yapı teşkil ettiğini göstermektedir.

In vitro ilaç salım çalışmaları pH 6.4 TRIS tampon çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, P-(ZIF8-ALL5), 6 saatlik gecikmeli salım başlatarak sadece % 3.9 ±0.6' lik bir verim ile kontrollü ALL salımı gerçekleştirmiştir.

Bu çalışma sonucunda, ülkemizin doğal kaynaklarından biri olan meyve suyu sanayii yan veya atık ürünü biyo-uyumlu, biyo-bozunur pektin polimeri kullanılarak ZIF-8 nanopartikülü katkılı, kontrollü salım yapabilen akıllı bir biyomalzeme geliştirilecek ve böylece bir atık malzeme mühendislik ürününe dönüştürülmüş olacaktır.

Anahtar Kelimeler: ZIF-8, pektin, aktif molekül salımı, nanopartikül

Kaynakça

[1] An, H., Yang, Y., Zhou, Z., Bo, Y., Wang, Y., He, Y., Tang, B. Z., & Qin, J. (2021). Pectin-based injectable and biodegradable self-healing hydrogels for enhanced synergistic anticancer therapy. Acta Biomaterialia, 131, 149–161. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.06.029

[2] Kocaaga, B., Kurkcuoglu, O., Tatlier, M., Doganay, G. D., Batirel, S., & Güner, F. S. (2022). Pectin–Zeolite-Based Wound Dressings with Controlled Albumin Release. Polymers, 14(3), 460. https://doi.org/10.3390/polym14030460

[3] Güner, O. Z., Kocaaga, B., Batirel, S., Kurkcuoglu, O., & Güner, F. S. (2021). 2-Thiobarbituric acid addition improves structural integrity and controlled drug delivery of biocompatible pectin hydrogels. International Journal of Polymeric Materials, 70(10), 703–711. https://doi.org/10.1080/00914037.2020.1760272

[4] Alarçin, E., İzbudak, B., Erarslan, E. Y., Domingo, S., Tutar, R., Titi, K., Kocaaga, B., Güner, F. S., & Bal-Öztürk, A. (2022). Optimization of methacrylated-gelatin/layered double-hydroxides nanocompositecell-ladenhydrogel-bioinks with high-printability for3-Dextrusion bioprinting. J-of Biomedical-Materials Research Part A, 111(2), 209–223. https://doi.org/10.1002/jbm.a.37450

[5] Y. Liu et al., "ZIF-8 modified multifunctional injectable photopolymerizable GelMA hydrogel for the treatment of periodontitis," Acta Biomater, vol. 146, pp. 37–48, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.actbio.2022.03.046.

[6] Q. Wang et al., "ZIF-8 Integrated with Polydopamine Coating as A Novel Nano-platform for Skin-Specific Drug Delivery," J Mater Chem B, 2023, doi: 10.1039/D2TB02361J.

[7] S. F. Khalilian, M. Tohidi, and B. Rastegari, "Synthesis of Biocompatible Nanoporous ZIF-8-Gum Arabic as a New Carrier for the Targeted Delivery of Curcumin," ACS Omega, 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c06705

KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN KORUYUCU EPOKSİ KOPOLİMERİN OPTİK YÜZEYLERDEKİ GEÇİRGENLİK DAVRANIŞI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Gizem Cihanoğlu*, Merve Karabıyık & Özgenç Ebil

Kimya Mühendisliği İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
gizempayer@iyte.edu.tr

Özet

Optik malzemeler yaygın kullanımları nedeniyle çok sert, kararsız ve aşındırıcı koşullarda çalışabilmekte, toza ve neme, titreşime, radyasyona, hızlı sıcaklık değişimlerine ve fiziksel etkiye maruz kalabilmektedir. Söz konusu koşullar bu malzemelerin performansını ve kullanım ömrünü azaltabilir [1,2,3,4]. Deforme olmuş optik yüzeylerin onarılması oldukça zordur bu nedenle bu yüzeylerin korunması büyük önem taşımaktadır. İdeal kaplamalarda kullanılan malzemeler optik yüzeylerin performansına etki etmemelidir ayrıca belirli dalga boyu aralığında şeffaf özelliğe sahip olmalıdır. Optik yüzeylerin koruyuculuğu nedeniyle polimer kaplamalar büyük ilgi görmektedir. Düşük maliyet, düşük kaplama sıcaklığı, mükemmel üç boyutlu kaplama performansına sahip kimyasal buhar biriktirme (KBB) bu tür ince polimer film kaplama üretimi için uygun bir yöntem olarak bilinmektedir [5,6]. Kopolimer poli(GMA-co-EGDMA) (n=1.495) filminin optik geçirgenlik modellemesi yapıldığında poli(GMA-co-V4D4) (n=1.487) filmine göre daha düşük geçirgenliğe sahip olduğu ancak yüksek kırılma indeksine sahip olduğu görülmüştür. Ancak kırılma indeksindeki fark oldukça küçüktür. Bu simülasyon sonuçları BK7 cam katmanındaki kopolimer kaplamasının optik geçirgenliği değiştirmediğini göstermiştir. Model sonuçlarını doğrulamak adına poli(GMA-co-V4D4) kopolimeri 400 nm kalınlığında olacak şekilde KBB metoduyla kaplanmıştır. Geçirgenlik sonuçları bu kaplamanın optik geçirgenliği azaltmadığını, 450-600 nm arasındaki geçirgenliği (görünür spektrumda>%85) ise çok az arttırdığını ortaya koymaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi optik yüzeylerde koruyucu kaplama üretiminde hızlı ve düşük maliyete sahip bir yöntem sunmaktadır.

Problem Durumu

Optik malzemeler (gözlük, ayna, mercek, prizma, filtre vb.) elektronik ve medikal cihazlar otomotiv ve inşaat sektörü, havacılık sanayileri, çeşitli askeri ve sivil elektro-optik cihazlar gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaygın kullanımları nedeniyle optik malzemeler oldukça sert olmalıdır, ayrıca kararsız ve yüksek korozif koşullarda çalışabilmelidir. Ayrıca çeşitli solventlere, toza ve neme, titreşime, radyasyon, hızlı sıcaklık değişimlerine ve fiziksel etkilere karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Bu tür koşullar optik malzemelerin performansını ve kullanım ömrünü oldukça azalttığı bilinmektedir [1]. Zarar görmüş bu tür optik yüzeylerin onarılması veya korunması zor olmasa da maliyeti oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Optik yüzeylerin korunması için kullanılan kaplamalarda önemli iki gereklilik söz konusudur. Öncelikle, polimer kaplamalar optik malzemelerin performansını etkilememelidir ve optik malzemelerin kullanıldığı dalga boylarında da şeffaf olmalıdır. Ayrıca,

kimyasal ve fiziksel etkilere karşı dayanıklı bir kaplama olmalıdır. Mekanik dayanıklılığının yanı sıra ısıya karşı dirençli olması beklenmekte ve polimer kaplamaların optik yüzeye oldukça iyi bir şekilde yapışması da beklenmektedir.

Yöntem

Optik yüzeyler ayrıca şekil ve boyut olarak büyük farklılıklar gösterdiğinden koruyucu kaplamalar için fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri gibi solventsiz yöntemler uygulanmaktadır [7]. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi kimyasal buhar biriktirme yöntemine benzemesine rağmen sadece bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesine olanak sağlar [8]. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, ince polimer film sentezinde düşük (200–400 ◦C arasında düşük filament sıcaklıkları) sıcaklılarda çalışmaya olanak sağladığı için düşük maliyetli iyi bir yöntem olarak görülmektedir. Bu aralıktaki düşük kaplama sıcaklığı plastikler, inorganik malzemeler, tekstiller, cam, membranlar, karbon nanotüpler gibi malzemeler için oldukça uygun sıcaklıklar olduğu bilinmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, yüksek kaplama hızına sahiptir, fonksiyonel gruplara zarar vermeden morfolojik kontrolü sağlayabilmektedir ve ayrıca kaplama kalınlığı ayarlanabilmektedir [9-11]. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi aşındırıcı koşullar karşısında dayanıklı optik yüzeyleri elde edebilmek için istenilen incelikte polimer filmlerin üretimi adına uygun bir alternatif yöntem olarak belirlenmiştir. Kullanılan bu yöntem ile birlikte kullanılan polimerlerin özellikleri oldukça büyük önem taşımaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Metaller, plastikler gibi çeşitli yüzeylerde kullanılan çoğu koruyucu kaplamanın aksine, optik yüzeyler için koruyucu kaplamalar ilgili dalga boylarında şeffaf olmalıdır ve optik malzemelerin optik performansını etkilememelidirler. Bu nedenle söz konusu çalışmada kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak ince poli(GMA-co-EGDMA)ve poli(GMA-co-V4D4) kopolimer kaplamalar elde edilmiştir. Farklı polimer kompozisyonları ile hazırlanan kopolimerler hazırlanmış ve optik malzemeler için kimyasal ve mekanik dayanımı sahip olan kopolimer kaplama belirlenmiştir. Optik malzemelerde kullanılmak üzere kullanılacak olan kaplamaların kalınlığı 350-400 nm arasında tutulmuştur. Bu malzemenin en önemli özelliklerinden biri optik geçirgenliğe sahip olmasıdır. Bu çalışmada, kaplamaların optik geçirgenlikleri deneysel sonuçlar ve model oluşturularak elde edilen veriler ışığında incelenmiştir. Optik geçirgenlik özelliği optik malzemeler için oldukça büyük bir etkiye sahiptir. Bu nedenle çalışmamızda bu özellik üzerinde ayrıca durulmuştur. Model simülasyonu yapıldığında elde edilen poli(GMA-co-EGDMA) kopolimer filminin poli(GMA-co-V4D4) filmine göre daha düşük geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca kırılma indeksleri arasındaki fark oldukça azdır. Bu sonuçlar, BK7 cam katmanındaki iki tür kopolimer kaplamasının optik geçirgenliği değiştirmediğini ortaya koymuştur. BK7 camı optik cam, optik pencere, lensler ve prizmalarda kullanılan görünür bölgede ve bu bölgeye yakın IR spektrumunda yüksek optik geçirgenliğe sahip kaliteli bir cam olarak bilinmektedir. Bu nedenle bu cam türü çalışmada tercih edilmiştir. Model sonuçlarını desteklemek için poli(GMA-co-V4D4) kopolimer filmi KBB metoduyla elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar elde edilen simülasyon sonuçlarını doğruladığı görülmüştür. Geçirgenlik sonuçları kaplamanın optik geçirgenliği azaltmadığını, 450-600 nm arasındaki geçirgenliği (görünür spektrumda >%85) ise çok az arttırdığını

göstermiştir. Kaplama yapılmadan elde edilen filmin optik geçirgenlik sonuçları kaplama yapıldıktan sonra elde edilen filmin sonuçlarına göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi optik yüzeylerde koruyucu kaplama üretiminde hızlı ve düşük maliyete sahip bir yöntem sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kopolimer ince film, koruyucu kaplama, Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) yöntemi

Kaynakça

[1] Wilson, J.; Hawkes, J. Optoelectronics: An Introduction, 3rd ed.; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, USA, 1998.

[2] Boentoro, T.W.; Szyszka, B. Protective coatings for optical surfaces. In Optical Thin Films and Coatings; Piegari, A., Flory, F., Eds.; Elsevier: Cambridge, UK, 2013; pp. 540–563.

[3] Dakin, J.P.; Brown, R.G.W. Handbook of Optoelectronics, 2nd ed.; Taylor & Francis: Boca Raton, FL, USA, 2006.

[4] Ohring, M.; Kasprzak, L. Reliability and Failure of Electronic Materials and Devices, 2nd ed.; Elsevier: Cambridge, MA, USA, 2015.

[5] Piegari, A.; Flory, F. Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications, Elsevier Science, 2013.

[6] Gleason, K. K. CVD Polymers: Fabrication of Organic Surfaces and Devices, Wiley, 2015.

[7] Träger, F. Springer Handbook of Lasers and Optics; Springer: New York, NY, USA, 2012.

[8] Piegari, A.; Flory, F. Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications; Elsevier: Cambridge, UK, 2013

[9] Gupta, M.; Gleason, K.K. Large-scale initiated chemical vapor deposition of poly (glycidyl methacrylate) thin films. Thin Solid Film. 2006, 515, 1579–1584.

[10] Gupta, M.; Kapur, V.; Pinkerton, N.M.; Gleason, K.K. Initiated chemical vapour deposition (iCVD) of conformal polymeric nanocoatings for the surface modification of high-aspect-ratio pores. Chem. Mater. 2008, 20, 1646–1651.

[11] Gupta, M.; Gleason, K.K. Initiated chemical vapour deposition of poly (1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate) thin films. Langmuir 2006, 22, 10047–10052.

Cr (VI) GİDERİMİ İÇİN GELİŞTİRİLEN MIL-101/KARBON KOMPOZİTLERİN ADSORPSİYON ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Gülsüm Özçelik [1], Ferda Civan Çavuşoğlu [1] & Şahika Sena Bayazıt [2,*]

[1] Kimya Mühendisliği İstanbul Beykent Üniversitesi
[2] Nanoteknoloji ve Biyoteknoloji Enstitüsü İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
sahika.bayazit@iuc.edu.tr

Özet

Cr (VI) metalinin farklı sanayi alanlarında kullanılması ve bu şekilde suya ve toprağa karışması sonucu oluşan kirlilik bütün canlıların hayatını olumsuz yönde etkilemektedir. Atık sularda, yüzey sularında ve yeraltı sularında bulunan Cr (VI) metalinin temizlenmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla birçok yöntem uygulanmaktadır. Adsorpsiyon, kullanılan en temel yöntemlerden biridir. Farklı adsorbanlar geliştirilerek Cr (VI) adsorpsiyonunun verimi arttırılmaya çalışılmaktadır. Bu çalışmada MIL-101 (Cr), metal organik kafes yapısı olarak seçilmiş ve adsorpsiyon veriminin daha da arttırılabilmesi için grafen nanoplatelet ile desteklenerek kompozit haline getirilmiştir. Elde edilen adsorbanın yüzey karakterizasyonu X ışını kırınım (XRD) spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleriyle incelenmiştir. Daha sonra kesikli adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Cr (VI) adsorpsiyonu için farklı adsorban miktarları, farklı çözelti pH değerleri, başlangıç Cr (VI) konsantrasyon değerleri, sıcaklık ve ortak iyon etkisi incelenmiştir. Denge izoterm ve kinetik modelleri deney sonuçlarına uygulanmıştır. Geliştirilen adsorban için en uygun çalışma şartları Langmuir izotermi parametreleri dikkate alınarak belirlenmiştir. 308 K sıcaklıkta, çözelti pH değeri 3 olduğu durumlarda maksimum Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı görülmüştür.

Problem Durumu

Krom, metal elektrokaplama, çelik fabrikaları imalatı, deri tabaklama, pigmentlerin sentezi vb. dahil olmak üzere çeşitli antropojenik faaliyetlerden kaynaklanan çevrede yaygın bir kirleticidir. Kromun sularda iki kararlı durumda bulunduğu bilinmektedir: üç değerlikli Cr (III) ve altı değerlikli Cr (VI) ve altı değerlikli formun toksisitesi, üç değerlikli formunkinden beş yüz kat daha fazladır [1,2]. Altı değerlikli krom (Cr (VI)) endüstride yaygın olarak kullanılan ağır metallerden biridir. Bu nedenle endüstriyel atıksu olması gerekenden daha fazla Cr (VI) içerebilir. NIOSH (The National Institute for Occupational Safety and Health), tüm Cr (VI) bileşiklerini mesleki kanserojenler olarak kabul etmektedir [3]. Cr (VI) karaciğer hasarı, pulmoner tıkanıklık, astım ve şiddetli ishal gibi birçok sağlık sorununa neden olabilir. Bu nedenle, DSÖ ve USEPA gibi çeşitli kurumlar, içme suyunda çözünmüş Cr (VI) için 0,05 mg/L'lik tolere edilebilir bir sınır vermiştir ve toplam krom (tüm krom türleri) için bu 2 mg L-1'dir. Bu nedenle, çevreye deşarj edilmeden önce Cr (VI)'nın atık sudan uzaklaştırılması veya Cr (VI)'nın daha az toksik Cr (III)'e düşürülmesi çok önemlidir [2]. Şimdiye kadar, Cr (VI)'nın zararlı etkilerini azaltmak için elektriksel zenginleştirme, ters ozmoz, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi çeşitli

yöntemler bildirilmiştir. Basit prosedürü, uygun maliyetli ve yüksek etkinliği nedeniyle adsorpsiyon yöntemleri, Cr (VI) giderimi için büyük bir potansiyele sahiptir ve bu nedenle son yıllarda giderek daha fazla ilgi görmektedir.

Yöntem

Bu çalışmada adsorpsiyon yöntemiyle Cr (VI) giderilmesi için metal-organik kafes yapısı (MIL-101) hazırlanmıştır. Ayrıca bu yapı grafen nanoplatelet ile kompozit haline getirilmiştir. Yeni bir gözenekli ve kristal bileşikler grubu olan metal-organik kafesler (MOF'lar), metalik merkezlerden ve köprü oluşturan organik bağlayıcılardan oluşur. Geniş yüzey alanı, ayarlanabilir gözenekliliği ve farklı topolojileri sayesinde MOF'lar, CO2 yakalama, gaz moleküllerinin depolanması, tehlikeli bileşenlerin ayrıştırılması gibi iyon değişimi, kataliz, adsorpsiyon ve ayırma işlemlerinde uygulanmak üzere oldukça umut verici malzemelerdir. Özellikle MOF'lar, sürdürülebilir bir kimya endüstrisi için sıvı fazda adsorptif ayırmalar için iyi bir adaydır [4]. Grafen nanoplateletler (GNP), adsorpsiyon çalışmaları için yeni kullanılan bir karbon materyalidir. GNP, grafenin tüm üstün özelliklerine sahiptir. Ayrıca GNP, tek katmanlı grafenden daha kararlıdır. GNP üretimi grafene göre daha kolay olduğu için bu tür uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir. GNP, yerel olmayan π-elektron sistemi nedeniyle organik kirleticiler için mükemmel bir adsorban olarak da kullanılmıştır. Bu özellik, diğer kirleticilerle güçlü etkileşimler sağlar [5]. MIL-101/GNP nanokompoziti hidrotermal metot kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan adsorbanın yüzey karakterizasyonu, XRD, FTIR, SEM analizleri ile yapılmıştır. Kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak Cr (VI) iyonlarının sulu ortamdan ayrıştırılmasına çalışılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları sırasında, farklı adsorpsiyon parametreleri incelenmiştir. Adsorban miktarı, çözelti pH'ı, farklı çalışma sıcaklıkları (298, 308 ve 318 K), ortak iyon etkisi ve farklı başlangıç Cr (VI) konsantrasyonları, adsorpsiyon proses değişkenleri olarak belirlenmiştir. Yapılan ilk çalışmalar sonucunda, başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L seçilerek farklı adsorban miktarlarının adsorpsiyon etkinlikleri incelenmiştir. 1 mg adsorban kullanıldığı durumlarda Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi 37,87 mg/g, adsorpsiyon verimi ise %14,69 olarak belirlenmiştir. 10 mg adsorban kullanıldığı zaman adsorpsiyon verimi %86,32 ye ulaşmıştır. Asidik ortamda daha verimli bir Cr (VI) adsorpsiyonu gerçekleştiği görülmüştür. Başlangıç çözeltisi pH değeri 3 iken adsorpsiyon kapasitesi 32,87 mg/g olarak bulunmuştur. Fakat bazik ortamda (pH=11), adsorpsiyon kapasitesi 4,16 mg/g'a düşmüştür. Adsorpsiyon kapasitesine ortak iyon etkisinin araştırılması amacıyla farklı miktarlarda NaCl, aynı konsantrasyonlardaki Cr (VI) çözeltilerine katılmıştır. NaCl konsantrasyonu 0,005-0,1 M olacak şekilde 4 farklı çözeltide denemeler yapılmıştır. Düşük NaCl konsantrasyonlarında Cr (VI) adsorpsiyonunun çok fazla etkilenmediği belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi NaCl eklenmediği durumlarda 37,87 mg/g iken 0,005 M NaCl eklendiği durumda 30,93 mg/g'a düşmüştür. 0,1 M NaCl eklendiği durumda ise adsorpsiyon kapasitesi 12,13 mg/g değerine kadar düşmüştür. İzoterm çalışmalarında ilk olarak Langmuir izotermi denenmiştir. 3 farklı sıcaklıkta, 5 farklı konsantrasyon kullanılarak denge çalışmaları tamamlanmış ve lineer olmayan izoterm modelleri kullanılmıştır. Seçilen sıcaklıklar, 298, 308 ve 318 K'dir. Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonları da 5 mg/L-30 mg/L arasında belirlenmiştir. Lineer olmayan Langmuir izotermi parametrelerine bakıldığında, Cr (VI) için en uygun adsorpsiyon sıcaklığının 308 K

olduğu görülmektedir. Çünkü maksimum Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi (qm) değeri 298 K'de 36,76 mg/g iken 308 K'de 49,60 mg/g'a ulaşmaktadır. 318 K'de ise 19 mg/g'a düşmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi için deneysel sonuçlara farklı kinetik modeller uygulanmıştır. En yüksek korelasyon katsayısı değerine Pseudo-ikinci derece kinetik modeli ulaşmıştır. Ayrıca bu modelin parametresi olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değeri 40,82 mg/g olarak bulunmuştur. Bu değer deneysel sonuçlara oldukça yaklaşık bir değerdir.

Anahtar Kelimeler: Metal organik kafes yapıları; adsorpsiyon; Cr (VI); grafen nanoplatelet; su arıtımı

Kaynakça

[1] M. Bhaumik, A. Maity, V. V. Srinivasu, M.S. Onyango, Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe3O4 magnetic nanocomposite, J Hazard Mater. 190 (2011) 381–390. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.03.062.

[2] W. Liu, L. Yang, S. Xu, Y. Chen, B. Liu, Z. Li, C. Jiang, Efficient removal of hexavalent chromium from water by an adsorption–reduction mechanism with sandwiched nanocomposites, RSC Adv. 8 (2018) 15087–15093. https://doi.org/10.1039/C8RA01805G.

[3] Hexavalent Chromium | NIOSH | CDC, (n.d.). https://www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom/default.html#Selected%20Publications (accessed June 8, 2023).

[4] B. Van de Voorde, B. Bueken, J.F.M. Denayer, D. De Vos, Z. Hu, Y. Ban, W. Yang, E. Gobechiya, C.E. a. Kirschhock, G. V. Baron, J.F.M. Denayer, F. Glorius, E. Klemm, S. Kaskel, D.E. De Vos, C. Serre, D.E. De Vos, G. Férey, Adsorptive separation on metal–organic frameworks in the liquid phase, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5766–5788. https://doi.org/10.1039/C4CS00006D.

[5] L.A. Al-Khateeb, S. Almotiry, M.A. Salam, Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets, Chemical Engineering Journal. 248 (2014) 191–199. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.03.023.

NANO DOLGU MALZEMESİ HİDROKSİAPATİT (HAP) KULLANIMININ POLİ(3-HİDROKSİBÜTİRAT-KO-3-HİDROKSİVALERAT) (PHBV) BİYOPOLİMERİNİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Selen Ateş* & Mualla Öner

Kimya Mühendisliği Yıldız Teknik Üniversitesi
selenates2@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, mikroorganizmalar tarafından sentezlenen biyopoliester ailesinden Poli(hidroksialkanoat) (PHA)'ların biyobozunur ve fiziksel özelliklerinden yararlanarak, biyomedikal ve ilaç gibi sektörlerde kullanılmak üzere biyonanokompozitlerin geliştirilmesi için çalışmalar yürütülmüştür.

Günümüzde artan çevre kirliliğiyle birlikte biyobozunur polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi, bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu amaç doğrultusunda, polimerlere ilave edilen katkı maddeleri arasında yer alan nano ölçekli dolgu malzemelerinin kullanımı yaygınlaşmıştır. Bu çalışmada, nano dolgu malzemesi olarak Hidroksiapatit (HAP) kristalleri kullanılmıştır.

Laboratuvarda kristalizasyon yöntemi kullanılarak Hidroksiapatit (HAP) sentezlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen HAP silanlama yöntemi uygulanarak yüzey modifikasyonu sağlanmış ve silanlanmış HAP üretilmiştir. Polihidroksialkanoat ailesinin en bilinen üyelerinden poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) biyopolimerinin özellikleri, silanlanmış ve silanlanmamış HAP kullanılarak geliştirilmeye çalışılmıştır.

Eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak farklı konsantrasyonlarda silanlanmış ve silanlanmamış HAP içeren PHBV biyonanokompozit numuneler hazırlanmıştır. İlave edilen HAP konsantrasyonunun biyonanokompozit özelliklerine etkisi incelenmiştir. PHBV/HAP ve PHBV/sHAP biyonanokompozitlerinin özellikleri DMA, SEM, FT-IR, TGA ve XRD analizleri yapılarak incelenmiştir.

Sonuç olarak, silanlanmış ve silanlanmamış biyonanokompozitlerin dinamik-mekanik özellikleri DMA analizi yapılarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %2 konsantransyonda silanlanmış ve silanlanmamış HAP içeren kompozitlerin 37 ℃ 'deki yük modülleri sırasıyla 3,980 GPa ve 3,412 GPa olarak ölçülmüştür. Silanlanmış numunelerin silanlanmamış numunelere göre yük modülünün arttığı görülmüştür.

Biyopolimerlerin geliştirilmesi için Hidroksiapatit kullanımının etkisini incelemekte ve silanlı HAP kullanımının polimer özelliklerini geliştirmede etkili olduğunu göstermektedir.

Problem Durumu

Son yıllarda, vücuttan uzaklaştırılabilen biyobozunur biyomalzemelere duyulan ihtiyaç artmıştır. Bu tür malzemeler, kemik büyümesi ve iyileşmesi için gerekli sürede mekanik bütünlüğünü koruyabilmelidir. Biyobozunur ve biyouyumlu polimer PHBV, yavaş bozunma hızına sahiptir. Ancak, ortopedik uygulamalar için kemik dokusuna bağlanma eğiliminden yoksun olduğu ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi gerektiği bilinmektedir.

PHBV polimerleri, nano dolgular ile birlikte kompozit şeklinde tasarlanabilirler. Bu tür polimerlerin nano boyuttaki hidroksiapatit (HAP) nanoparçacıkları gibi nano dolgu malzemeleri ile birleştirilmesi, kemik dokusuna daha uyumlu hale gelmelerini sağlayabilir. HAP, biyolojik olarak uyumlu, biyolojik olarak parçalanabilen biyopolimerdir. HAP, geleneksel boyutlarda kullanıldığından daha yakın özellikler sergileyerek, biyomineralizasyonda kemikteki HAP yapısına benzer bir yapı oluşturabilir. Ayrıca, iyileşmiş hücre proliferasyonunu da artırabilir.

Bakteriyel enfeksiyonlar, implante edilebilir biyomalzemelerin neden olduğu ciddi sorunlardandır. Bu tür enfeksiyonlar, uzun süren antimikrobiyal tedavi, çoklu cerrahi müdahale ve hatta implantın çıkarılmasını gerektirebilir. Bu nedenle, bakteriyel yapışmayı önleyen ve aynı zamanda hücre desteği sağlayan yenilikçi tıbbi implantların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

HAP nanoparçacıkları, geniş bir bakteri skalasına karşı gelişmiş antibakteriyel etkiye sahiptir. Ayrıca, HAP katkısının PHBV'nin kristalliğine de etkisi vardır ve mekanik özelliklere olumlu etki eder.

Bu nedenle, biyobozunur biyomalzemelerin nano dolgularla birleştirilmesi, kemik dokusuna uyumlu hale getirilmesi ve aynı zamanda bakteriyel enfeksiyonları önlemek için HAP gibi antibakteriyel ajandaların kullanılması, tıbbi implantların geliştirilmesinde önemli bir rol oynayabilir.

Yöntem

Kristalizasyon yöntemi kullanılarak Hidroksiapatit (HAP) kristalleri sentezlenmiştir. Sentezlenen HAP kristallerinde yüzey modifikasyonu sağlanarak sHAP kristalleri hazırlanmıştır. Eriyik harmanlama yöntemiyle ağırlıkça %0.5, %2 ve %3 HAP ve sHAP içeren PHBV/HAP ve PHBV/sHAP kompozitleri hazırlanmıştır.

Laboratuvarımızda eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak kompozitleri hazırlamak için çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Çift vidalı ekstrüder yardımıyla üretilen biyonanokompozitler, nano dolgu malzemesi hidroksiapatit içerirler. En iyi parçacık dağılımlarını sağlamak için, ekstrüder kademe sıcaklıkları, besleme debisi ve vida dönme hızı gibi parametreler üzerinde çalışılmıştır. Ekstrüderde hazırlanan filamentler kesici yardımıyla peletlenerek vakumlu etüvde kurutulmuştur. Kurutulan polimer numuneleri sıcak-soğuk pres makinesi kullanılarak kompozit haline getirilmiştir. Üretilen biyonanokompozitler içerisindeki parçacıkların dağılımları yapısal karakterizasyonla belirlenmiştir.

Sentezlenen biyonanokompozit numunelerin karakterizasyonu için DMA, SEM, FT-IR, XRD, TG ve DSC analizleri yapılmıştır. Üretilen biyonanokompozitlere, Perkin Elmer DMA8000 (dinamik mekanik analizör) cihazı kullanılarak, DMA analizi yapılmıştır. Test numuneleri 10,10 mm × 10,00 x 0,60 mm boyutlarında olup, 1 Hz'de tek konsol modunda araştırmak için -30 °C ila 150 °C sıcaklık aralığında 2 °C dk^{-1} ısıtma hızında film uzatma modu uygulanmıştır. Yapılan analizler esnaısnda, depolama modülü E', kayıp modülü E" ve tan δ = E"/E' değerleri sıcaklığa karşı kaydedilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Tablo 1. Sentezlenen biyonanokompozit numuneler ve yapılan analizler

	Analizler				
Numuneler	**DMA**	**SEM**	**FT-IR**	**TGA-DTA**	**XRD**
HAP-LAB	-	-	+	-	-
HAP-LAB-S	-	-	+	-	-
PHBV-AL-HAP-LAB-%0.5	+	+	+	+	-
PHBV-AL-HAP-LAB-%2	+	-	+	+	+
PHBV-AL-HAP-LAB-%3	+	+	+	+	-
PHBV-AL-S-HAP-LAB-%0.5	+	+	+	+	-
PHBV-AL-S-HAP-LAB-%2	+	-	+	+	+
PHBV-AL-S-HAP-LAB-%3	+	-	+	+	-

Tablo 2. Kompozitlerin (-20)°C, 37°C ve 80°C 'de storages modules değerleri (gPA)

	Sıcaklık		
Numuneler	**(-20)°C**	**37°C**	**80°C**
Neat PHBV	3,961	2,840	1,431
PHBV-AL-HAP-LAB-%0.5	5,533	2,463	1,303
PHBV-AL-HAP-LAB-%2	5,943	3,412	1,741
PHBV-AL-HAP-LAB-%3	3,708	1,594	0,970
PHBV-AL-S-HAP-LAB-%0.5	6,194	3,089	1,578
PHBV-AL-S-HAP-LAB-%2	6,612	3,980	1,901
PHBV-AL-S-HAP-LAB-%3	4,533	2,545	1,303

Bu çalışmada eriyik harmanlama (ekstrüzyon) yöntemi kullanılarak gelişmiş özelliklere sahip ağırlıkça %0.5, %2 ve %3 katkı maddesi içeren PHBV/HAP ve PHBV/sHAP biyonanokompozitler elde edilmiştir.

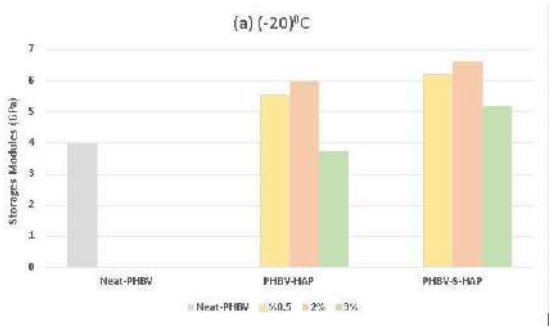
Hazırlanan silanlanmış ve silanmamış biyonanokompozitler ve katkı maddesi içermeyen Neat-PHBV polimerinin dinamik-mekanik özellikleri DMA analizi yapılarak ölçülmüştür. %2 konsantransyonda hazırlanan silanlanmış ve silanmamış numunelerin 37 °C 'deki yük modülleri sırasıyla 3,980 GPa ve 3,412 GPa olarak ölçülmüştür. Silanlanmış numunelerin silanlanmamış numunelere göre yük modülünün arttığı görülmüştür. Sonuçta dinamik-mekanik özellikleri geliştirilmiş PHBV/HAP ve PHBV/sHAP biyonanokompozitleri geliştirilmiştir.

En yüksek depolama modülü değeri, 37°C' de Neat-PHBV' ye göre %40,14'lük artışla ağırlıkça %2'lik PHBV/sHAP kompozitinde gözlenmiştir ve tüm sıcaklık değerlerinde PHBV/sHAP kompozitlerinde depolama modülü değerinin arttığı gözlenmiştir.

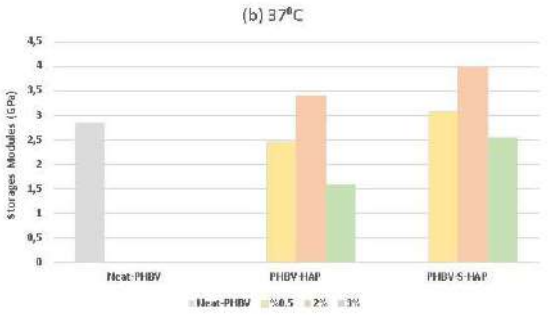
Biyonanokompozitlerde yapılan iyileştirmeler, ağırlıkça düşük konsantrasyonlarda laboratuvar ortamında üretilen HAP dolgu maddesi katkısı yapılarak elde edilmiştir.

Üretilen hidroksiapatit kristallerinin, PHBV/HAP ve PHBV/sHAP biyonanokompozitlerin FT-IR analizi için Bruker Optics Alpha marka FT-IR Spektrometresi kullanılmıştır. FTIR spektrumu 4000-400 cm^{-1} 'lik bölgede alınmıştır. Numunelerin infrared (IR) spektrumundan elde edilen bantlardan faydalanılarak yapısında hangi fonksiyonel grupların bulunduğuna ve molekül içindeki bağ türlerinin neler olduğuna bakılmıştır. Cihazdan, dalga boyu değerlerine karşılık absorbans ve transmitans (geçirgenlik) değerlerinin yer aldığı spektrum elde edilmiştir.

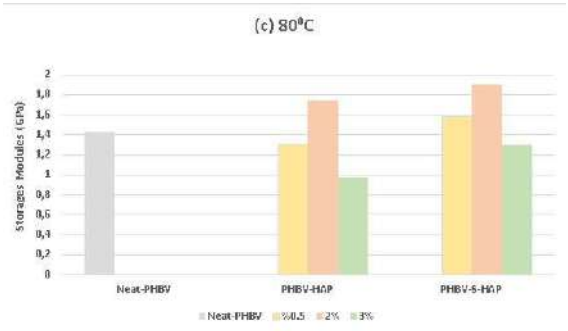
Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak HAP dolgu maddesinin iyileştirme için uygun bir seçim olduğu görülmektedir. PHBV/HAP ve PHBV/sHAP biyonanokompozitleri üzerine yapılan çalışmaların sürdürülmesi halinde, hazırlanan biyonanokompozitler termoplastik polimer sınıfıyla rekabet edebilecek bir alternatif haline gelmesi kaçınılmazıdır.



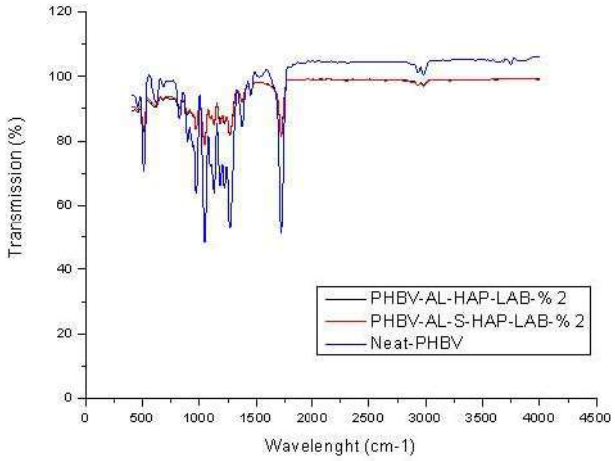
Şekil 1. Kompozitlerin (-20) °C'de storages modules değerleri (gPA)



Şekil 2. Kompozitlerin 37°C'de storages modules değerleri (gPA)



Şekil 3. Kompozitlerin 80°C'de storages modules değerleri (gPA)



Şekil 4. Wavelenght to % transmission for %2

Anahtar Kelimeler: poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat), biyobozunur kompozitler, hidroksiapatit, nano dolgu malzemeleri, eriyik harmanlama, silanizasyon

Teşekkür

Bu çalışmayı FYL-2022-4830 numaralı Yüksek Lisans Tez Projesi ile destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne sağladıkları destekten dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Kaynakça

1. Cisneros-Pineda, O.G., Kao, W.H., Loría-Bastarrachea, M.I., Veranes-Pantoja, Y., Cauich-Rodríguez, J.V., Cervantes-Uc, J.M., (2014). "Towards Optimization of the Silanization Process of Hydroxyapatite for its Use in Bone Cement Formulations", Materials Science and Engineering C, 40:157–163.

2. Pandaa, R.N., Hsieha, M.F., Chunga, R.J., Chinb, T.S., (2003). FTIR, XRD, SEM and solid state NMR İnvestigations of Carbonate-Containing Hydroxyapatite Nano-Particles Synthesized by Hydroxide-Gel Technique, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64:193–199.

3. Cisneros-Pineda, O.G., Kao, W.H., Loría-Bastarrachea, M.I., Veranes-Pantoja, Y., Cauich-Rodríguez, J.V., Cervantes-Uc, J.M., (2014). "Towards Optimization of the Silanization Process of Hydroxyapatite for its Use in Bone Cement Formulations", Materials Science and Engineering C, 40:157–163.

4.İlhan, F. Berna, Biyobozunur PHBV-Hidroksiapatit Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2015.

5. Chen, G. X., Hao, G. J., Guo, T. Y., Song, M. D., Zhang, B. H., (2004). "Crystallization Kinetics of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-132

6. Harper, C.A., (2002). Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, Fourth Edition, The McGraw-Hill Companie.

7. Zembouai, I., Kaci, M., Bruzaud, S., Benhamida, A.,Corre, Y.M., Grohens, Y., (2013). "A Study of Morphological, Thermal, Rheological and Barrier Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Blends Prepared By Melt Mixing", Polymer Testing, 32:842–851.

ÇEVRE DOSTU POLİVİNİLPİROLİDON-TANNİK ASİT TEMELLİ SUPRAMOLEKÜLER NEMLİ YÜZEY YAPIŞTIRICILARI

Eda Altan*, Ayda Yari Ilkhchi, Banu Kocaağa & F. Seniha Güner

Kimya Mühendisliği İstanbul Teknik Üniversitesi
edaaltan57@gmail.com

Özet

Bu çalışmada günümüzde artan mühendislik, otomotiv endüstrileriyle giyilebilir teknoloji, kaplama ve endüstriyel yapıştırıcılar için kullanılabilecek, poli(N-vinilpirolidon) (PVP) temelli tannik asit (TA) katkılı viskoelastik bir supramoleküler hidrojel ajan geliştirilmesi planlanmıştır. Gelişmiş fizikokimyasal özelliklere sahip olan PVP, güçlü yüzey adsorpsiyonu ve mukavemetine sahip sentetik bir polimerdir. TA ise polifenol bileşikleri sayesinde çapraz bağlanma bakımından avantajlı özelliklere sahiptir. Makromoleküllerle supramoleküler olarak etkileşebilmektedir. Çalışma kapsamında hazırlanan PVP-TA hidrojelleri Fourier Transform Infrared (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), temas açısı ve detaylı reolojik analiz ile karakterize edilmiştir.

Supramoleküler hidrojel içerisindeki TA konsantrasyonunun artmasıyla malzemenin mekanik dayanımının belli bir noktaya kadar arttığı, ancak belirli bir pik noktasından sonra depolama ve kayıp modüllerindeki artış nedeniyle malzemenin mekanik özelliklerinin zayıfladığı tespit edilmiştir. Bu durum, konsantrasyon oranının optimum noktasını belirlemeye yardımcı olmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen formülasyonların (i) kayma incelmesi özelliğine sahip oldukları, (ii) reolojik tiksotropik gerinim analizleri sonucunda %90'ın üzerinde kendini iyileştirebildiği, (iii) sürünme –geri kazanım testleri sonuçlarına göre %40'a yakın sürünme geri kazanımına sahip oldukları belirlenmiştir. Bu durum malzemenin kullanım süresi ve verimliliğinin oldukça artmasını sağlayacaktır.

Elde edilen bu sonuçlar ışığında PVP-TA supramoleküler hidrojellerin çevre dostu olması, kolay uygulanabilirliği, ekonomik avantajı hem kuru hem de nemli yüzey endüstriyel yapıştırıcısı uygulamalarında öne çıkması beklenmektedir.

Problem Durumu

Esnek malzemelerin gelişimi, giyilebilir teknoloji, kaplama ve endüstriyel yapıştırıcılar alanlarında bilimsel gelişmeler hidrojellere olan ilgiyi ve ihtiyacı artırmıştır. [1] Özellikle sualtında yapışkanlık özelliklerine sahip yapıştırıcılar kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Ahşap panel endüstrisinde genellikle formaldehit, poliüretan, epoksi, üre, melamin ve özellikle fenol gibi sentetik petrol kimyasallarından elde edilen yapıştırıcıları kullanılmaktadır. Ancak, bu yapıştırıcılar çevre kirliliğe neden olan kanserojen formaldehit ve diğer uçucu organik bileşikler salmaktadır. Özellikle fenol grubu toksik etkilere sahiptir ve çevresel sağlık sorunlarına yol açabilir. Küresel hükümet düzenlemeleri ve

çevresel kirlilik algısındaki değişiklikler nedeniyle, ahşap yapıştırıcılarının özelliklerini iyileştirirken çevre kirliliği azaltmak veya ortadan kaldırmak için sürdürülebilir ve çevre dostu polimer bazlı yapıştırıcılar geliştirilmektedir. Çevre dostu, yeşil ve toksik olmayan yapıştırıcıların geliştirilmesi, mükemmel kuru ve ıslak yapışma özelliklerine sahip olması açısından büyük bir ilgi uyandırmaktadır. [2]

Polivinilpirolidon (PVP), yüksek molekül ağırlıklı ve suda çözünebilen toksik olmayan yeşil bir polimerdir; Tannik asit (TA), bitki özlerinden elde edilen polifenol bileşikleri arasında yer almakta ve çapraz bağlanmayı desteklemektedir. Supramoleküler hidrojeller hali hazırda olan çapraz bağlı hidrojellerden üstün fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Koaservat hidrojeller yapılarındaki kovalent olmayan, dinamik reversibl etkileşimler sayesinde kendi kendini iyileştirme özelliğine sahiptirler. [3]–[5] PVP ve TA, koaservat hidrojel özelliklerinin geliştirilmesi için birlikte kullanılabilecek sinerjistik kombinasyona sahiptir. TA kovalent olmayan etkileşimler sayesinde güçlü bir çapraz bağlayıcı olarak işlev görürken, PVP hidrojen bağı ve van der Waals etkileşimleri yoluyla stabil yapıya sahip olmaları gibi güçlü özellikler sergiler. Bu moleküler etkileşimleri sonucunda güçlü bağlı PVP-TA koaservat hidrojellerinin oluşur. PVP'deki tersiyer amid grupları ile TA'daki hidroksil grupları arasındaki güçlü hidrojen bağından bu hidrojellerin öne çıkmasının asıl kaynağıdır. [6]

Yöntem

1 g PVP 4 ml ultra-deiyonize su (DI) içinde 90 °C bir manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak çözülmüş ve önceden bir ultrasonik banyo içerisinde 0.4, 0.6, veya 0.8 g/ml konsantrasyonlarında çözülmüş TA çözeltileri ile çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlanma çok hızlı gerçekleşerek koaservatif bir hidrojel elde edilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde hidrojellerin oldukça porlu bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. 5 ana başlık altında gerçekleştirilen reolojik analiz çalışmalarında ise (i) mukavemet, viskoelastisiteleri ve kayma incelmesi özellikleri frekans taraması; (ii) sıcaklığa bağlı viskoelastik özelliklerin değişimi sıcaklık taraması; (iii) kendini iyileştirme özellikleri 6 kademeli tiksotropik gerinim genliği ve (iv) dayanım ve uzun süreli kullanımı zaman taraması ve sürünme-geri kazanım (creep and recovery) testleri (v) yapışkanlıkları reolojik yapışma ‘tack’ testi ve makroskobik, görsel su altı ortam izleme testleri ile belirlenmiştir.

Düşük damping faktör ve oldukça yüksek kendini iyileştirme oranı sentezlenen hidrojellerin farklı geometriye ve derinliğe sahip yüzeylerde başarılı bir şekilde yapıştırıcı malzeme olarak kullanılabilecekleri düşünülmektedir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Polimer zincirlerinin kimyasal çapraz bağlanmasıyla oluşan geleneksel hidrojellerden farklı olarak, supramoleküler hidrojeller dinamik kovalent olmayan etkileşimlerle bir arada tutulur ve tersinir özellik gösterir. [3], [5] Bu özellikleri sayesinde, supramoleküler hidrojeller, PVP ve TA bileşenlerinin oluşturduğu çapraz bağlı yapı ile geleneksel hidrojellere göre daha güçlü mekanik özelliklere sahiptir.

Ayrıca, supramoleküler hidrojellerin tersinir özelliği depolama koşullarını kolaylaştırır. Bu özellik hidrojellerin taşınabilirlik ve ticari kullanım açısından da avantajlı olmalarını sağlar. TA, bitki kaynaklı bir bileşen olup, pirogallol ve pirogallol türevli gruplar yoluyla hidrojen bağı sayesinde güçlü ve stabil özelliklere sahiptir. Kovalent olmayan çapraz bağlama maddesi olarak üstün özellikler sergiler. Benzer şekilde, PVP de hidrojen bağı ve van der Waals etkileşimleri yoluyla güçlü mekanik özelliğe katkı sağlar. PVP ve TA'nın koaservat hidrojel olarak birleştirilmesi, fonksiyonel gruplar arasındaki moleküler etkileşimlerin kolaylaştırılması nedeniyle artan mekanik özellikler göstermiştir.

Elde edilen sonuçlara göre hidrojeller kayma incelmesi özelliğine sahiptir. Sentezlenen hidrojellerin damping faktör (kayıp modül/depolama modülü) değerleri, 0.6-0.7 arasındadır. Sürünme-geri kazanımları %40 civarında olan hidrojellerin %90 civarında kendini iyileştirme özelliğine sahip oldukları belirlenmiştir. Reolojik yapışkanlık test sonuçlarına göre 0.8 mg TA içeren PVP-0.8 formülasyonu 77.4 mJ yapışkanlık enerjisi ile oldukça yüksek bir yapışma değeri sağlamıştır. Yapılan makroskobik görsel incelemelerde ise hazırlanan hidrojellerin bütünlükleri bozulmadan farklı malzeme ve geometrilerdeki yüzeyleri hem kuru hem de su altı ortamlarda yapıştırabildikleri belirlenmiştir.

Bu özellikler, PVP-TA koaservat supramoleküler hidrojelleri doğa dostu bir seçenek haline getirmekte ve çevreye zarar verme riskini azaltmaktadır. Dolayısıyla, PVP-TA koaservat supramoleküler hidrojelleri, doğaya zararlı olmayan bir seçenek olarak kolay uygulama, ekonomik avantaj ve suya karşı dayanıklılık gibi özellikleri nedeniyle çeşitli uygulamalarda öne çıkması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: supramoleküler hidrojeller, polivinil pirolidon, tannik asit, sualtı yapıştırıcılar

Kaynakça

[1] F. Mahdavian, A. Allahbakhsh, A. R. Bahramian, D. Rodrigue, and M. K. Tiwari, “Flexible Polymer Hydrogels for Wearable Energy Storage Applications,” *Adv Mater Technol*, Jun. 2023, doi: 10.1002/admt.202202199.

[2] S. Wang *et al.*, “Underwater Adhesion and Anti-Swelling Hydrogels,” *Advanced Materials Technologies*. John Wiley and Sons Inc, Mar. 24, 2022. doi: 10.1002/admt.202201477.

[3] X. Ma *et al.*, “Hydrogels for underwater adhesion: adhesion mechanism, design strategies and applications,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 10, no. 22. Royal Society of Chemistry, pp. 11823–11853, May 10, 2022. doi: 10.1039/d2ta01960d.

[4] X. Zhu *et al.*, “Cellulose-based functional gels and applications in flexible supercapacitors,” *Resources Chemicals and Materials*, vol. 2, no. 2, pp. 177–188, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.recm.2023.03.004.

[5] H. Cheng, R. Liu, R. Zhang, L. Huang, and Q. Yuan, “Recent advances in supramolecular self-assembly derived materials for high-performance supercapacitors,” *Nanoscale Advances*. Royal Society of Chemistry, Apr. 14, 2023. doi: 10.1039/d3na00067b.

[6] D. Lim, M. J. Baek, H. S. Kim, C. Baig, and D. W. Lee, "Carboxyethyl acrylate incorporated optically clear adhesives with outstanding adhesion strength and immediate strain recoverability for stretchable electronics," *Chemical Engineering Journal*, vol. 437, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135390.

TANNİK ASİT-POLİVİNİL ALKOL JEL ÖZELLİKLERİNİN BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN İNCELENMESİ

Ayda Yari Ilkhchi*, Eda Altan, Banu Kocaağa & F. Seniha Güner

Kimya Mühendisliği İstanbul Teknik Üniversitesi
ayda.yari90@gmail.com

Özet

Hidrojelller, yüksek biyo-uyumlulukları, ayarlanabilir biyo-bozunurlukları ve gözenekli yapıları dolayısıyla, biyomalzeme uygulamalarında öne çıkan yapılardandır. Ancak, düşük mekanik dayanımları nedeniyle kullanımları sınırlı olup, daha güçlü ve kararlı özelliklere sahip yenilikçi hidrojellere hala ihtiyaç duyulmakta ve önemli bir araştırma odağı olmaya devam etmektedir. Polimerlerin supramoleküler tamamlayıcı etkileşimlerle kompleksleşmesi, iyi şekillendirilmiş mekanik özelliklere sahip koazervat jel malzemelerin basit ancak esnek bir şekilde üretilmesi için bir yöntem sağlar.

Polivinil alkol (PVA) suda çözünebilen, toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen sentetik yeşil bir polimerdir. Birçok avantajı nedeniyle, PVA hidrojelleri birçok farklı uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tannik asit (TA) bitkilerden kolaylıkla ekstrakte edilebilen, düşük maliyetli, çoklu gallol, katekol ve ketokol fonksiyonel gruplarına sahip polifenolik bir bileşiktir. Birçok küçük molekül ve polimerle hidrojen bağı, iyonik bağ ve hidrofobik etkileşimlerle bağlanabilmektedir.

Bu çalışmada, oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlarda (ağırlıkça %10, 20, 30, 40, 50, ve 60) PVA ve TA kullanarak fiziksel çapraz bağlı hidrojeller hazırlanmıştır. Geliştirilen hidrojel yapılar Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edildikten sonra, mekanik ve reolojik özellikleri belirlenmiştir.

Problem Durumu

Hidrojel yapılar rejeneratif tıp, doku mühendisliği, tıbbi cihazlar için kaplamalar, kontakt lensler , kendi kendini iyileştiren malzemeler , biyosensörler , ve ilaç taşıyıcı sistemleri gibi uygulamalar için öne çıkan yapılardandır [1,2]. Kendiliğinden oluşan biyo-makromoleküler hidrojellerin genellikle zayıf mekanik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek yoğunluklu supramoleküler etkileşimlerin ve yerinde oluşan veya dışarıdan eklenen nano dolgu maddelerinin sinerjisi, polimer komplekslerinden elde edilen polimer kompozitlerinin mekanik dayanıklılığını daha da artırmada etkilidir. Bu nedenle geliştirilen hidrojellerin, düşük maliyetli basit sentezleme metotları ile mekanik özelliklerinin arttırılması, bu benzersiz yapıların kullanım potansiyellerini de arttıracaktır [3]. Bu çalışmada kullanılan düşük maliyetli kendiliğinden birleşme metodunun yanı sıra, TA' nın doğada bazı bitkilerin kabuk, gövde ve yapraklarında yaygın olarak bulunması ve kolay elde edilebilmesi de üretimin maliyetinin azalmasını sağlayacaktır [4].

Toksik olmayan, biyo-bozunabilenve anti-oksidant özelliklere sahip olan PVA-TA hidrojelinin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi ile kontrollü ilaç salınımı ve yara rejenerasyonu gibi birçok biyomedikal uygulama için umut vadetmektedir.

Yöntem

PVA-TA hidrojelleri kendi kendine birleştirme yöntemiyle hazırlanmıştır. PVA çözeltileri, toz formda bulunan PVA polimerinin çift distile su içinde farklı konsantrasyonlarda çözülerek bir manyetik karıştırıcı üzerinde 85 °C'de 24 saat boyunca karıştırılıp oda sıcaklığına kadar soğutulması ile hazırlanmıştır. PVA çözeltilerinin nihai konsantrasyonları (ağırlıkça %10 ve %20) olacak şekilde ayarlanmıştır. Ağırlıkça %10-60 aralığında hazırlanan TA çözeltileri PVA üzerine ilave edildikten sonra iki faz ayırımı belirene kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından elde edilen karışım 3000 rpm hız ile 20 dakika süreyle santrifüjlenmiştir. Üzerindeki süpernatan çıkarıldıktan sonra jel kısmı toplanıp kurutulmuştur. Elde edilen hidrojel malzeme FTIR, SEM, şişme, degredayon testleri, çekme testi ve reoloji analiz ile karakterize edilmiştir. Detaylı olarak uygulanan reolojik testlerde, seçilen hidrojellere gerinim taraması (% 0.1-1000 gerinim) , frekans taraması (0.1-100 rad/s), 30 dakika süreli zaman taraması, sıcaklık taraması (15-60 °C) , 6 kademeli tiksotropik gerinim ve sürünme- geri kazanım (10 ve 25 Pa) testleri uygulanarak farklı biyomedikal uygulamalardaki uygunlukları incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Hidrojellerde yapı ile performans arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi, spesifik uygulamanın seçimi için son derece önemlidir. Şişme davranışı, mekanik özellikler ve hücre dışı matris ile etkileşim gibi kritik özellikler ile polimer hidrojellerin yapısal parametreleri arasındaki ilişki belirlenerek, farklı tıbbi ve endüstriyel uygulamalar için uygun sistemler belirlenebilir. PVA ve TA, tamamlayıcı veya kendi kendini tamamlayan hidrojen bağı moiyetelerine sahip düşük maliyetle temin edilebilen malzemelerdir.

Yapılan bu çalışmada, oda sıcaklığında kendi kendine birleşme yöntemiyle, farklı konsantrasyonlarda PVA-TA jelleri hazırlanmıştır. Kendiliğinden birleşmenin gerçekleşmesini sağlayan en önemli itici güçler arasında hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler (iyonik bağ), hidrofobik etkileşimler, π-π etkileşimleri ve koordinasyon bağları yer almaktadır. Biyo-makromolekül temelli kendiğinden birleşen hidrojeller genellikle birbirine bağlı nanoliflerin mikro yapılarına benzemektedirler.

Hazırlanan farklı formülasyonlar için yapılan reolojik analiz çalışmaları dört ana başlık altında; ((i) mukavemet ve viskoelastisiteleri frekans taraması, (ii) sıcaklığa bağlı viskoelastik özelliklerin değişimi sıcaklık taraması, (iii) kendini iyileştirme özellikleri 6 kademeli tiksotropik gerinim genliği ve (iv) dayanım ve uzun süreli kullanımı sürünme ve geri kazanım davranışları ölçülerek belirlendi. PVA polimeri ve TA'nın karışımıyla elde edilen formülasyonlarda, viskozite ve depolama modüllerinde belirgin bir artış tespit edildi. Ayrıca, hidrojel formülasyonundaki TA oranının artmasıyla, elde edilen yapıda viskoelastik özelliklerin ve frekansa bağlı depolama modüllerinin arttığı gözlemlendi. Bununla birlikte, yaklaşık %75 oranında kendini iyileştirme özelliğine sahip olduğu belirlendi. Bu iki malzemenin birbirleri ile karıştırılmaları esnasında TA yapısındaki polifenolun üzerinde bulunan karboksil ve hidroksil grupları ile PVA polimerinin hidroksil grupları arasında oluşan hidrojen

bağlarının, hidrojel yapısının mekanik özelliklerini önemli ölçüde arttırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. FTIR spectra üzerinde piklerde düşük dalga boylarına kaymaların gözlenmesi, hidrojel matris içindeki hidrojen bağlarının varlığını göstermektedir. PVA-TA hidrojellerindeki mikro yapıların morfolojisi, SEM analizleriyle belirlenmiştir. Gözlemler, gözenek yapısının homojen bir şekilde dağıldığını ortaya koymuştur. Ayrıca, TA konsantrasyonunun artmasıyla gözenek boyutunun hafifçe azaldığı, bu durumun daha yoğun bir yapı oluşumuna işaret ettiği sonucuna varılmıştır.

FTIR spektrada genişlemiş hidroksil grupları ve SEM görüntülerindeki gözenek boyutundaki değişim, PVA ve TA arasındaki Hidrojen bağlarının, PVA-TA hidrojelinin yapısal özelliklerini önemli oranda etkilediğinin bir kanıtıdır.

Geliştirilen hidrojellerin yapı-performans ilişkisine yönelik gerçekleştirilen detaylı analizler sonucunda spesifik uygulamalar için öneri getirilecektir.

Anahtar Kelimeler: polimerik hidrojeller, biyo-makromoleküller, polivinil alkol, tannik asit, koaservatler

Kaynakça

[1]. Sytze J. Buwalda , Tina Vermonden , and Wim E. Hennink ; Hydrogels for Therapeutic Delivery : Current Developments and Future Directions ; Acs . Biomac . 2017 , 18 , 316 – 330 .

[2]. Xuan Lin , Xianwei Zhao , Chongzhi Xu , Lili Wang , and Yanzhi Xia ; Progress in the mechanical enhancement of hydrogels : Fabrication strategies and underlying mechanisms ; J Polym Sci . 2022 ; 60 : 2525–2542.

[3]. Senbin Chen , Kaixing Zhang , Zeke Li , Yanggui Wu , Bengao Zhu , Jintao Zhu ; Hydrogen - bonded supramolecular adhesives : Synthesis , responsiveness , and application ; Supramolecular Materials 2 . 2023 , 100032

[4]. Daiheon Lee , Honggu Hwang , Jun - Sung Kim , Jongmin Park , Donghwan Youn , Duhwan Kim, Jungseok Hahn , Myungeun Seo , and Haeshin Lee ; VATA : A Poly (vinyl alcohol) - and Tannic Acid-Based Nontoxic Underwater Adhesive ; ACS Appl . Mater . Interfaces 2020 , 12 , 20933 – 20941

SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT ORTAMINDA ÜRETİLEN SU İTİCİ/YAĞ ÇEKİCİ KOMPOZİT SÜNGER MALZEMELERDE ÜRETİM FORMÜLASYONUNDA KULLANILAN FARKLI ALKİL ZİNCİR UZUNLUĞUNA SAHİP SİLANLARIN YAĞLI MADDE VE ORGANİK ÇÖZGEN SORPSİYONUNA ETKİSİ

Candan Cengiz [1,*], Uğur Cengiz [1], Osman Duman [2], Ceren Özcan Diker [2], Süleyman Mert Güreşir [2] & Sibel Tunç [2]

[1] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
[2] Kimya Bölümü Akdeniz Üniversitesi
candan.cengiz@yahoo.com

Özet

Deniz ve okyanus yüzeylerinin petrol ve türevi kimyasallar kirlenmesi artan enerji ihtiyacına bağlı olarak gün geçtikçe artmaktadır. Bu kirlilik suda yaşayan canlıları doğrudan, insan sağlığı üzerinde ise dolaylı olmak üzere ciddi etkileri olmaktadır. Bu problemin en kolay çözümü su yüzeyinde biriken petrol türevi kimyasalları seçici olarak emen, daha sonra mekaniksel sıkıştırma işlemi ile bunu yapısından bırakan ve tekrardan kullanılma durumu ile bu kirliliği bertaraf edebilecek emici malzemelerin üretilmesi önemli hale gelmektedir. Bu çalışmanın amacı boşluklu bir yapıya sahip hem su hem de yağı çeken melamin sünger (MS)' in süperkritik karbondioksit ($skCO_2$) ortamında modifiye edilmesi ve su iten ancak yağ çeken bir yapı elde edilmesidir. Bu amaçla MS, $skCO_2$ ortamında sentezlenen farklı yan zincir uzunluğuna sahip (METES, OTES ve HDTMS) alkoksisilanlar ile modifiye halloysit nanotüp (HNT) ile drenaj tekniği kullanılarak kaplanacaktır. Üretilen modifiye HNT yapılarının yapısal, termal ve yüzey karakterizasyonları artan zincir uzunluğuna bağlı olarak karakterize edilmiştir. Artan zincir uzunluğuna bağlı olarak MS-METES, MS-OTES ve MS-HDTMS materyalleri su temas açıları sırasıyla 153, 159 ve 165° olarak bulunmuştur. İlk defa $skCO_2$ ortamında üretilen bu malzemenin ileride deniz/okyanus kirleticilerine karşı umut verici kullanım avantajları sağlayacağı düşünülmektedir.

Problem Durumu

Petrol ve türevlerinin çeşitli kazalar ile su yüzeyinde birikmesi, insan sağlığı ve suda yaşayan canlılar üzerinde ciddi bir zarara yol açmaktadır [1]. Bu birikintiler bu zamana kadar yerinde yakma, santrifüjleme, koagülasyon, biyolojik ve kimyasal malzemelerle sorpsiyon ve flotasyon gibi teknikler kullanılmıştır. Bu teknikler arasında sorpsiyon tekniği yüksek etkinlik performansından dolayı ön plana çıkmaktadır. Bu teknikte kullanılan sorbent malzemenin yapısı, gözenek boyutu, su iticilik ve yağ çekme özelliği, tekrar kullanılabilirliği, yağlı maddenin emici malzemeden kolay uzaklaştırılabilmesi, emme kapasitesi ve yüksek mekanik dayanım gibi üstün özelliklere sahip olması gerekmektedir [2]. Emici malzeme içerisine hapsedilen kimyasalın basit mekaniksel bir sıkma ile emici malzemeden uzaklaşması

ve istenilen ortama alınması endüstriyel açıdan pratik ve önemlidir. Bu malzemenin suyu itmesi yüzeyinin süperhidrofobik olması ile mümkündür. Bunun için su ile denge temas açısı değerinin 150o ve üzerinde olması gerekir [3]. Bu çalışma, yapısında flor atomu gibi yüzey enerjisini düşüren bir kimyasal elementin olmadığı, sol-jel tekniği ile skCO_2 ortamında farklı yan zincir uzunluğuna sahip METES, OTES ve HDTMS'in HNT ile modifikasyonunu ve hazırlanan kompozit malzemenin melamin süngere drenaj tekniği ile kaplanmasını içermektedir [4].

Yöntem

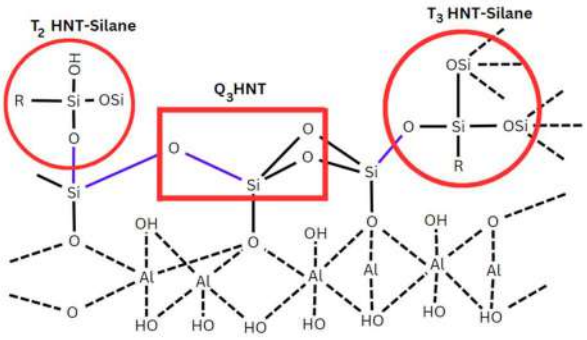
HNT-METES Sentezi ve Karakterizasyonu: Bu çalışmada skCO2 ortamında sol-jel tekniği ile sentezlenen HNT-METES, HNT OTES ve HNT-HDTMS nanopartiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu işlemleri gerçekleştirilmiştir. Belli bir kütlede tartılan alkoksisilan ve HNT, reaksiyon reaktörüne ilave edilmiş ve içerisine metanol ile su eklenmiştir. Reaksiyon, 125 bar'da ve 35 ^oC'de 2 saat 250 rpm de karıştırılarak gerçekleştirilmiştir [5]. Sonra, CO_2 degas edilmiş, reaktör içerisindeki alkoksisilan modifiyeli HNT bir pipet ile alınıp 3 kez etanol ile yıkanıp etüvde kurutulmuş ve yapısal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

SkCO2 Ortamında Drenaj Tekniği ile Kaplama: SkCO_2 ortamında sol-jel tekniği ile üretilen HNT-alkoksiislan kaplama malzemesi, 65 bar'da sıvı-CO_2 ile doldurulmuş kaplama reaktöründeki MS'nin yüzeyine ve içerisine drenaj tekniği ile kaplanmıştır. Bu amaçla, reaksiyon reaktöründe (125 bar ve 35 ^oC'de) yer alan kaplama materyali, 65 bar basınçta ve 25 ^oC sıcaklıkta içerisinde MS olan kaplama reaktörüne aktarılmıştır. İki reaktör basıncı eşitlendikten sonra 5 dakika homojen kaplama olması için beklenmiştir. Sonra, CO_2 degas edilip modifiye MS reaktörden alınmıştır.

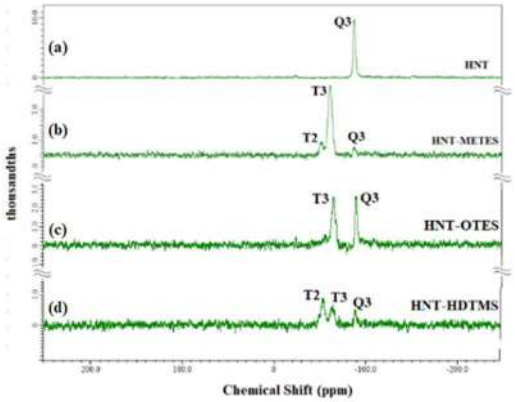
Su-Yağ Ayırım Performansı: SkCO_2 Ortamında Drenaj Tekniği ile Kaplama: Su-Yağ Ayırım Performansı: Hazırlanan MS materyalinin eşit hacimdeki zeytin yağı-su karışımından seçici bir şekilde zeytinyağını ve kloroform-su karışımından seçici bir şekilde kloroformu ayırmadaki performanslarını görmek için sürekli ayırma tekniği çalışması yapılmıştır [5].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Üretilen alkoksisilan modifiyeli HNT partiküllerinin 29Si-CP-MAS NMR spektrumu JEOL marka ECZ 500R model NMR cihazı (JEOL, Tokyo, Japan) ile elde edilmiştir. Şekil 1'de farklı alkoksisilanlar ile modifiyeli HNT yapıların bağ gösterimlerinin şematize şekli ve Şekil 2'de ise Si-NMR spektrumları görülmektedir. Şekil 1'de gösterilen şematize alkoksisilan yapısındaki R: -CH_3 ise yapı METES; R: -$(CH_2)_7CH_3$ ise yapı OTES; R: -$(CH_2)_{15}CH_3$ ise yapı HDTMS'dir.



Şekil 1. HNT ile farklı alkoksisilanların kimyasal bağlarının şematik gösterimi



Şekil 2. (a) HNT ve (b) HNT-METES c) HNT-OTES ve d)HNT-HDTMS partiküllerinin Si-NMR spektrumu

Alkoksisilan modifiyeli HNT nanopartiküllerinin katı-NMR spektrumlarındaki pikler incelendiği zaman, tüm spektrumlarda -89 ppm'de bir Q3 piki görülmektedir (Şekil 2). Bu pik, HNT'nin orijinal Q3 pikidir [6]. HNT-METES'in Si-NMR spektrumunda görülen diğer iki pik olan T2 ve T3 pikleri sırasıyla -53 ve -63 ppm'de gelmektedir (Şekil 2-b). HNT-OTES partiküllerine ait Si-NMR pikleri incelendiği zaman, -89 ppm civarındaki HNT'nin Q3 pikinin yanında, -65 ppm'de bir T3 piki görülmektedir (Şekil 2-c). Ancak, HNT-METES'de -62 ppm civarında görülen T3 piki, HNT-OTES'te -65 ppm'de gelmiştir [7,8]. Bu durum, yan zincir uzunluğundan kaynaklı bir kaymadır. Diğer yandan; HNT-HDTMS kompozitinin Si-NMR spektrumunda -65 ppm'de bir T3 piki ve -54 ppm'de bir T2 piki görülmektedir. Şekil 3' de HNT MTES, HNT OTES ve HMT-HDTMS MS materyallerinin farklı tür sıvı damlaları karşısındaki davranışlarını görülmektedir.

Şekil 3. Süperkritik CO_2 ortamında üretilen a) HNT-METES b) HNT-OTES ve c) HNT-HDTMS modifiye MS materyallerin farklı sıvılara karşı su damlalarının görüntüleri,

Artan zincir usunluğuna bağlı olarak üretilen materyallerin su temas açısı değerlerinin sırasıyla MS-METES için 155°, MS-OTES için 159° ve MS-HDTMS 165° olarak bulunmuştur (Şekil 3). Tüm materyallerin yağ damlasının emdiği görülmektedir. Buna göre modifiye MS materyaller su itici ve yağ çekici bir özelliğe getirilmiştir. Sorpsiyon kapasite sonuçları incelendiğinde, MS-METES, MS-OTES ve MS-HDTMS sorbent materyalleri için en düşük sorpsiyon kapasite değerinin petrol eteri için (49.6 g petrol eteri/g MS-METES, 40.5 g petrol eteri/g MS-OTES ve 31.0 g petrol eteri/g MS-HDTMS) ve en yüksek sorpsiyon kapasite değerinin kloroform için (122.4 g kloroform/g MS-METES, 105.3 g kloroform/g MS-OTES ve 90.4 g kloroform/g MS/HDTMS) elde edildiği görülmektedir. Ayrıca, MS-METES sorbent materyali için dimetil sülfoksit (110.2 g/g) ve kloroform (122.4 g/g) sorpsiyon kapasite değeri gram sorbent miktarının 100 katından daha fazla değerlere ulaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: $SkCO_2$, Yan zincir uzunluğu, alkil silan, Sol-jel, Su-yağ ayrımı

Teşekkür

** Bu çalışma, TÜBİTAK-MAG 221M385 numaralı araştırma projesi tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

[1] Li, Y.Q., Samad, Y.A., Polychronopoulou, K., Alhassan, S.M., Liao, K. 2014. “Carbon aerogel from winter melon for highly efficient and recyclable oils and organic solvents absorption”, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2, 1492-1497.

[2] Ceylan, D., Dogu, S., Karacık, B., Yakan, S.D., Okay, O.S., Okay, O. 2009. “Evaluation of butyl rubber as sorbent material for the removal of oil and polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater”, Environmental Science and Technology, 43, 3846-3852.

[3] Erbil, H.Y. 2006. Surface chemistry of solid and liquid interfaces, Blackwell Publishing, Oxford UK.

[4] Cengiz, U., Erbil, H.Y. 2014. "Superhydrophobic perfluoropolymer surfaces having heterogeneous roughness created by dip-coating from solutions containing a nonsolvent", Applied Surface Science 292, 591-597.

[5] Duman, O., Cengiz, U., Tunç, S., C., Cengiz, 2023 "Süperhidrofobik ve süperoleofilik kompozit sünger materyal ve bunun üretim yöntemi, Türk Patent, Başvuru No: 2023-GE-397567.

[6] Zhang, Y., Fu, L.J., Yang, H.M., 2012. Insights into the physicochemical aspects from natural halloysite to silica nanotubes. Colloid Surface A 414, 115-119.

[7] Sato, Y., Ryohei, H., Takahiro G., 2022. Characterization of NMR, IR, and Raman spectra for siloxanes and silsesquioxanes: a mini review. Journal of Sol-Gel Science and Technology 104, 36-52.

[8] Borba, A., Vareda, P., Duraes, L. Portugal, A., Simoes, P. N. 2017. "Spectroscopic characterization of silica aerogels prepared using several precursors - effect on the formation of molecular clusters", New Journal of Chemistry, 41, 6742-6759.

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN TERMOSET POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİTLERDE KULLANILMAK ÜZERE KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ VE ONARMA TESTLERİNİN İRDELENMESİ

Nour Jobran* & Fatma Çiğdem Güldür

Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
nour.jobran.1996@gmail.com

Özet

Savunma ve havacılık sanayiinin gelişimine katkı sağlamak ve yeni özellikler kazanması için çok çaba sarf edilmektedir. Uçağın gövdesi, yakıt tankları veya ön tarafında kullanılan termoset kompozit malzemeleri, yüksek basınç altında ya da darbeye maruz kaldığında yapısal düzeyde mikro çatlaklar oluşur ve hızlı onarım görmediği takdirde büyüyecektir. Onarılması daha pahalı, zaman alıcı olacak ve hava sızdırmasına izin verecektir. Bu nedenle, uçağın termal kararlılığını bozulacak ve mekanik özelliklerinin performansını azalacaktır. Çözüm olarak, bu projede karbon takviyeli termoset kompozit malzemelere kendi kendini onarma özelliğinin eklemesi amaçlanmıştır. Bir çatlak oluştuğunda dışarıdan herhangi bir müdahaleye gerek duymadan çatlaklar hemen kendi kendini iyileşmeye çalışılacaktır. Kendi kendini onaran sistemlerden dışsal sistem kapsamında mikrokapsülleme yöntemi olan kapsül/katalizör sistemi diğer sisteme göre oldukça avantajlı ve uzun ömürlü bir sistem olduğundan seçilmiştir. Co, Pd, Ni ve Ru bazlı 4 farklı kompleks katalizörü sentez edilmiş ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmek üzere XRD analizi yapılmıştır. Mikrokapsülleri sentezlemek için iyileştirici ajan olarak 5-Etiliden-2-Norbornen(ENB) seçilmiş Yerinde Polimerizasyon yöntemle sentezlenmiştir, termoset monomer olduğundan sentezlenen katalizörle polimerizasyon reaksiyonu sonucunda oluşan çatlakları kapatır. Hızlı çalkalama yardımıyla su içinde yağ emülsiyonu yaparak mikrokapsülleri oluşturulmuştur. TGA ve SEM analizleri yapılmıştır, termal kararlılığı 80-100℃ arasında dayanmasını görülmüştür. Basit harmanlama yöntemiyle son polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiş, Nikel bazlı katalizörle 5-6 saat içerisinde polimerleşmiştir.

Problem Durumu

Uçakların ve uzay araçların sabit kısımlar için matris olarak kullanılan polimerik malzemelerden termoset polimerik malzemeleri tercih edilmektedir. Bu alanda gelişmiş mekanik özellikler, sağlam ve yüksek termal kararlılığa sahip, çok yüksek basınç altında ya da darbeye maruz kaldığında yakıt tanklarında ya da uçağın gövdesinde gözle görünmeyen yapısal düzeyde mikro çatlaklar oluşmaktadır. Bu çatlaklar zamanla büyüyüp malzemenin performansını, termal kararlılığını ve mekanik özelliklerini zayıflatır [1]. Çatlakların oluşmasının nedenleri bu şekilde sıralanabilir.

Fiber takviyeli polimerler için, yüksek viskozite, yüksek basınçlar ve sıcaklıklar, zayif sürünme direnci, aşırı ağırlık, aglomerasyon, basıncın uygun olmayan dağılımı gibi nedenlerinden dolayı oluşabilmektedir [2]. Uçak gövdelerinde kullanılan malzeme, darbe hasarı aldığında, malzeme içinde

çatlaklar (matris arızası, deşarj, elyaf arızası gibi) bulunmasına rağmen, dışardan sağlam ve kusursuz görünebilmektedir [3].

Bu çatlakların boyutunun ve derinliğinin büyümesini engellemek amacıyla, kendi kendini iyileştirme özelliği bulunan kompozit malzemlerin kullanılması yeni bir yaklaşımdır. Bu malzemelerin bulunduğu ortamın koşullarına uyum sağlama ve bu koşullara uygun tepki verme yeteneği de önemli olup akıllı malzemeler olarak adlandırılmaktadır.

Fiber takviyeli polimerler için, yüksek viskozite, yüksek basınçlar ve sıcaklıklar, zayif sürünme direnci, aşırı ağırlık, aglomerasyon, basıncın uygun olmayan dağılımı gibi nedenlerinden dolayı oluşabilmektedir [2]. Uçak gövdelerinde kullanılan malzeme, darbe hasarı aldığında, malzeme içinde çatlaklar (matris arızası, deşarj, elyaf arızası gibi) bulunmasına rağmen, dışardan sağlam ve kusursuz görünebilmektedir [3].

Bu çatlakların boyutunun ve derinliğinin büyümesini engellemek amcıyla, kendi kendini iyileştirme özelliği bulunan kompozit malzemlerin kullanılması yeni bir yaklaşımdır. Bu malzemelerin bulunduğu ortamın koşullarına uyum sağlama ve bu koşullara uygun tepki verme yeteneği de önemli olup akıllı malzemeler olarak adlandırlımaktadır.

Yöntem

Kendi kendini iyileştiren kompozit malzemelerin kullanıldığı sistemler esas olarak iç ve dış kendi kendini iyileştirme sistemi olarak ikiye ayrılmıştır. İçsel sistem, çatlak oluştuktan sonra dışarıdan bir müdahaleye ihtiyaç duyulduğu için bu çalışmada dışsal sistemi tercih edilmektedir. Dışsal sistemde herhangi bir dış uyarıcı olmadan ve çatlağı tespit etmeye gerek kalmadan çatlağın oluştuktan hemen sonra iyileşme sürecine başlar. Bu sistemde mikrokapsüller ve katalizör matrise eklenir, çatlak oluştuğu zaman mikrokapsülü açıp içindeki sıvı iyileştirici ajanın çıkmasını sağlar ve katalizörle beraber polimerizasyon reaksiyonu yapıp, çatlak oluşan bölgeyi doldurur ve yapının yüzey bütünlüğünü geri kazandırır. Bu süreci gerçekleştirmek için aşağıdaki basamaklar izlenmiştir.

Mikrokapsüller, kapsül küre içinde sıvı iyileştirici ajan şeklindedir, onu sentezlenmek için yerinde polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır, su içinde yağ emülsiyonları iki fazlı bir sıvının kuvvetli çalkalanması altında üretilmiştir, kapsülün kabuk malzemesi Üre–mealmin-formaldehit olarak seçilmiş ve stabilizatör olarak Polivinil alkol kullanılmıştır [4].

Çalışmanın temeli olan ve polimerizasyon reaksiyonunu hızlandırması amacıyla 4 tane kompleks katalizör üretilmek üzere, katkı malzemesi 4 farklı metal ile 4 tane katalizör hazırlanmıştır. Nikel, Palladyum, Kobalt ve Rutaniyum bazlı 4 katalizörü, her birinden iki farklı oranda, 1:2 ve 1:1 (metal:katkı ürün) molar oranı olarak sentezlenmiştir. Katalizörleri karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.Bu katalizörler laboratuvar ortamında sentezlendikten sonra, iyileştirici ajanla basit harmanlama tekniğiyle karıştırıp polimerleşmesini gerçekleşmiştir [5,6] .

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Dışsal sistemde herhangi bir dış uyarıcı olmadan ve çatlağı tespit etmeye gerek kalmadan çatlağın oluştuktan hemen sonra iyileşme sürecine başlar. Bu proje kapsamında, karbon kumaş takviyeli termoset kompozitlerin darbeye maruz kaldığında dışardan herhangi bir müdahale olmadan kendi kendini onarmaya başlaması, belirli süre içerisinde oluşan çatlakların kapanması ve malzemenin özelliklerini geri kazanması amaçlanmaktadır. Çatlakları doldurması için kapsüllenmiş malzemenin çatlak oluştuğu anda 24 saatten kısa süre ve düşük sıcaklıkta (oda sıcaklığında 15 - 30 °C) polimerleşmesini sağlayacak katalizörün malzeme özelinde geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu amaçlar kapsamında, ilk önce difenilamin (C6H5)2NH ile diklorofenilfosfin karıştırıp katkı ürünümüzü elde edilmiştir, daha sonra katkı malzeme ile nikel (II) klorür hekzahidrat reaksiyona girip Nikel bazlı katalizör elde edilmiştir. İyileştirici ajanı 5-etiliden-2-norbornen (ENB) ile polimerizasyon reaksiyonu 5-6 saat içerisinde oda sıcaklığında başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir.

Katkı ürünü ile rutenyum (III) nitrosil nitrat reaksiynoun sonucunda Ru katalizörü elde edilmiştir. İyileştirici ajanı 5-etiliden-2-norbornen (ENB) ile polimerizasyon reaksiyonu 24-36 saat içerisinde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Paladyum (II) nitrat dihidrat ve kobalt (II) klorür hekzahidrat katkı ürünüyle sırayla katalizörlerimiz elde edilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonlarını devam edilmektedir. Sentezlenen katalizörler içerisinden oda koşulu ve düşük sıcaklıkta (minimum 15°C) bir darbe olduğunda en hızlı, en yüksek iyileşme verimi ve en dayanıklı kompozit malzemeyi sağlayan katalizör belirlenir.

Görülen ön sonuçlara göre, yapılan Nikel bazlı katalizör katalizör reaksiyon hızı açısından önce yapılan çalışmalara göre çok iyi bir sonuç vermiştir. Öylece kompozit malzeme içinde oluşabilen çatlakları olduğu andan itibaren iyileştirici ajanla katalizör polimerizasyon reaksiyonu yapıp çatlakları oluşan polimerle doldurup kapatmasını sağlayabileceğini öngörülmektedir.

Sonuç olarak hem bugün hem de gelecek için önemli olan gelecek vaat eden havacılık alanında değişim, gelişim ve yeniliğe örnek olmak, gelişmiş takviye etkileşimi için moleküler tasarım, işlevsellik ve karakterizasyon ile yüksek performanslı kompozitlerle ilgili teknoloji kazanmamızı sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Dışsal kendi kendini onarma, Polimer Matrisli Kompozit, Mikrokapsüller, ROMP, metalosen katalizörü.

Kaynakça

1. Shibata, M., Yosomiya, R., Jiang, Z., Yang, Z., Wang, G., Ma, R., Wu, Z. 1999. “Crystallization and melting behavior of poly(p-phenylene sulfide) in blends with poly(ether sulfone) ” Journal of applied polymer science, 74 (7), 1686–1692.

2. Joshi, M., & Chatterjee, U. 2016. "Polymer nanocomposite: "advanced material for aerospace applications". In Advanced composite materials for aerospace engineering (pp. 241-264). Woodhead Publishing.

3. Breuer, U. P. 2016. "Commercial aircraft composite technology" (1. Basım) (pp. 220-234). Cham: Springer International Publishing.

4. Yu Zhu ,D., Zhi Rong , M., ve Qiu Zhang ,M., 2015. "Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation" , Progress in Polymer Science 49–50, 75–220.

5. Ünal, A. (2017). "Tungsten Ariloksit Kompleksinin Modifiye Edilmiş Ps-Dvb Mikroküre lerine İmmobilizasyonu ve Olefinlerin Halka Açılım Metatez Polimerizasyonuna Uygulanması", yüksek lisans tezi, Hacettepe üniversitesi.

6. Guadagno, L., Longo, P., Raimondo, M., Naddeo, C., Mariconda, A., Vittoria, V., ... & Russo, S. (2011). "Use of Hoveyda–Grubbs' second generation catalyst in self-healing epoxy mixtures". Composites Part B: Engineering, 42(2), 296-301.

KATI ROKET YAKITLARI İÇİN AKTİF KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Selin Süvari*, Özben Yıldız Akın, Zeynep Burcu Acar, Vedat Sarıboğa, Hasan Özdemir & Mehmet Ali Faruk Öksüzömer

Kimya Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
selinsuvari1907@hotmail.com

Özet

Ülkemizde havacılık bilimi ve teknolojilerinde dışa bağımlılığı azaltmak, uluslararası alanda rekabet gücünü artırmak, bilimsel ve teknolojik altyapıyı oluşturmak, her türlü yeni teknolojinin geliştirilmesi amacıyla Ar-Ge ve yüksek teknoloji girişimciliği açısından katı roket yakıtları (KRY) üzerinde çalışmaların yoğunlaşması gereklidir. Bu bağlamda yanma enerjisi açısından katı roket yakıtlarında denenmesi ve kullanılması önerilen bor, dünyadaki rezervin %73'üne sahip olmamız nedeniyle oldukça dikkat çekicidir. Bu çalışmada temel amaç, ulusal madenimiz bor'un uzay araştırmaları çerçevesinde roket yakıtlarında kullanımının önünü açmak üzere geliştirilecek özgün katı roket yakıtı (KRY) bileşimi ile yanma hızını artırmak olacaktır. Bunun için kompozit KRY bileşiminde yer alacak etkin perovskit katalizörler geliştirerek, metal yakıt oksidasyonu için oksitleyici tür üretim hızının artırılması ve dengeli bir şekilde yanma hızının iyileştirmesi hedeflenmektedir.

Bu çalışmada literatürde daha önce hiç denenmemiş perovksit yapılı katalizörler kompozit KRY bileşimine katılacaktır. Bu katılma ile oksitleyici bileşen AP dekompozisyon kinetiği detaylı olarak incelenecektir. Mekanik alaşımlama ile elde edilecek amorf bor alaşım formunun oksijen ilgisinin saf bor'a göre artırılması ve KRY yanma hızının iyileştirilmesi sağlanacaktır. Son aşamada, belirlenen perovskit katalizör yapısı ve amorf bor alaşım formunu barındıran kompozit katı roket yakıtı içeriğinin deneysel tasarım kullanılarak en uygun seviyeye ulaştırılması gerçekleştirilecektir

Problem Durumu

Günümüzde geleneksel olarak AP-HTPB-Al yapısındaki kompozit katı roket yakıtlarında yanma performansını artırmak ve yanma hızını ayarlamak için yoğun çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu bağlamda yanma enerjisi açısından katı roket yakıtlarında denenmesi ve kullanılması önerilen bor, dünyadaki rezervinin %73'üne sahip olmamız nedeniyle oldukça dikkat çekici bir kaynaktır. Bununla beraber bor içeren katı roket yakıtlarının zayıf ve dengesiz yanma karakteri ve tam oksidasyon için geleneksel alüminyumdan daha büyük miktarda oksitleyici gereksinimi gibi sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Bu çalışmada temel amaç, ulusal madenimiz bor'un uzay araştırmaları çerçevesinde katı roket yakıtlarında kullanımının önünü açmak üzere geliştirilecek özgün katı roket yakıtı (KRY) bileşimi ile yanma hızını artırmak olacaktır. Bunun için kompozit KRY bileşiminde yer alacak etkin perovskit katalizörler geliştirerek, metal yakıt oksidasyonu için oksitleyici tür üretim hızının artırılması ve dengeli bir şekilde yanma hızının iyileştirmesi hedeflenmektedir. Ayrıca bor'un oksidasyon hızını artırmak

üzere farklı metaller ile alaşımlanması sonucunda oksidasyon ilgisinin artacağı ve bu sayede de kompozit KRY performansının yükseleceği düşünülmektedir.

Yöntem

1.Katalizör yapılarının hazırlanması, fiziksel özelliklerinin ortaya konulması ve AP dekompozisyon reaksiyonu için aktivasyon enerjilerinin ve dekompozisyon sıcaklıklarının belirlenmesi. Katalizör XRD sonuçları ile faz yapılarının ortaya konulması. BET'le katalizörlerin yüzey alanlarının ölçülmesi. TGA sonucu AP dekompozisyon Ea, LDS ve HDS değerlerinin belirlenmesi.

2.Belirlenen model katalizörlerin VS-testi ile tutuşma gecikmeleri, yanma hızların ve Vieille parametrelerinin belirlenmesi. VS-Test düzeneğinin kurulması ve aktif hale getirilmesi. Kompozit KRY yapılarının hazırlanması, mekanik ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi. Hazırlanan KRY'lerin yanma hızı karakteristikleri ve Vieille parametrelerinin belirlenmesi.

3.Bor esaslı alaşımların "Mekanik Alaşımlama" ile hazırlanması, fiziksel özelliklerinin ve oksidasyon entalpilerinin belirlenmesi. Amorf alaşım fiziksel özelliklerin ortaya konulması. SEM-EDS ve optik mikroskop incelemesi ile TGA Analiziyle alaşım yapılarının oksidasyon entalpilerinin belirlenmesi.

4.Bor Alaşım Esaslı KRY bileşimlerinin hazırlanması VS-testi ile tutuşma gecikmeleri, yanma hızlarının ve Vieille parametrelerinin, mekanik ve bileşen dağılım özelliklerini belirlenmesi. Kompozit KRY hazırlanması, çekme testi ve SEM-EDS analizlerinin gerçekleştirilmesi. Bor amorf alaşım içeren KRY Yanma parametrelerinin ortaya konulması.

5.Deneysel tasarım ile çalışmada belirlenmiş olan katalizör ve bor alaşım içerikli VS-testi ile tutuşma gecikmeleri, yanma hızlarının ve Vieille parametrelerinin belirlenmesi. KRY yapılarının hazırlanması, mekanik ve özelliklerinin belirlenmesi ve SEM-EDS analizlerinin gerçekleştirilmesi. Deneysel tasarım KRY örneklerinin yanma parametrelerinin ortaya konulması. Optimum KRY bileşiminin ortaya konulması ve yanma özelliklerinin ortaya konulması.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

AP'nin bozunma sıcaklığının düşürülmesi ve dengeli bir yanma hızının sağlanması etkin katalizör kullanımı ile mümkün olacaktır. Öncelikli amacımız, katalizörün yüksek sıcaklıkta gerçekleşen AP dekompozisyonunun aktivasyon enerjisini düşürmek ve yüksek sıcaklık bozunma davranışını daha düşük sıcaklıklara taşımaktır. Hedef ise saf AP'nin dekompozisyon sıcaklığını en az 100°C düşürmek ve aktivasyon enerjisini 150 kj/mol'ün altına indirmektir. Daha detaylı ifade edecek olursak; Hazırlanacak katalizör formları ile AP-dekompozisyon hızının artırılması, aktivasyon enerjisinin düşürülmesi, KRY Yanma hızı açısından en düşük yanma gecikmesi, yüksek yanma hızı sağlayan katalizör formunun belirlenmesi, Homojen, mikro boyutlarda B-M amorf alaşım yakıtlarının hazırlanması, TG/DTA verilerinden alaşım oksidasyon entalpilerinin hesaplanmasıyla elde edilen oksidasyon entalpilsi değerlerinden en azından bir kısmında saf alüminyuma göre min %20 yüksek enerji sağlanması, Sentezlenen katalizör ve Bor alaşım yapısı ile saf alüminyum'dan daha yüksek

oksidasyon enerjisi sağlayan Bor alaşım yapılarının yanma hızının ve özelliklerinin saf Alüminyum içeren KRY'den daha üstün olması, Saf Al içeren KRY'den %50, saf B içeren KRY'den %100 iyileştirilmiş yanma hızı sağlanması, Deneysel tasarım ile belirlenen model denklem vasıtası ile optimum KRY bileşiminin belirlenmesi, Model denklem kullanılarak elde edilen optimum KRY yapısının enerjitik ve yanma özelliklerinin çalışmada elde edilen en üstün sonuçlar olması. Yukarıda verilen amaçlar ışığında perovksit yapılarda oluşturulan kusurların ve oksijen non-stokiyometrisinin katalitik oksidasyon katalizörü etkinliğinde, O2- iyon iletiminde, elektriksel iletim kabiliyetinde iyileşmeler sayesinde AP-dekompozisyon reaksiyonu için üstün performans vereceği düşünülmektedir. Bu sayede Bor temelli Katı Roket Yakıtı bileşimlerindeki en temel sorunlardan biri olan "oksitleyici tür yetersizliği" sorununun çözümüne iki boyutlu katkı sağlamak amaçlanmaktadır. AP-dekompozisyon reaksiyonu için katalitik aktivite göstermesine ek olarak, yapıda sağlanacak muhtemel O2- iyon iletimi kabiliyeti sayesinde AP-bozunması sonrası oluşacak oksijen türlerini kafes yapısında biriktirerek ve kristal yapısında taşınım sağlayarak metal yakıt yüzeylerine iletimine da katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma 121R075 numaralı 1001 TÜBİTAK Projesi tarafından desteklenmektedir

Anahtar Kelimeler: Perovskit Katalizör, Katı Roket Yakıtı, Bor, Mekanik Alaşımlama, Yanma hızı.

Kaynakça

Abdelhafiz, M., Yehia, M., Mostafa, H. E., & Wafy, T. Z. (2020). Catalytic action of carbon nanotubes on ammonium perchlorate thermal behavior. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.

Aguilar, C., Medina, A., Hernández, O. J., Béjar, L., & Parra, C. (2018). Thermodynamic analysis of Fe contamination in Cu-Mo alloys processed by mechanical alloying. Philosophical Magazine Letters.

Ağaoğulları, D., Gökçe, H., Duman, I., & Öveçoğlu, M. L. (2012). Aluminum diboride synthesis from elemental powders by mechanical alloying and annealing. Journal of the European Ceramic Society.

Anuj, A. Varghese, K. Muralidharana and Krishnamurthy, V.N., (2014). Kinetics and Model free Prediction of Nanocatalyst Influenced Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate and Ammonium Nitrate based Composite Solid Propellant, Proceedings of the 9th International High Energy Materials onference and Exhibits, HEMCE.

Aziz, A., Mamat, R., & Ali, W. W. (2013, December). Development of strand burner for solid propellant burning rate studies. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.

Babuk, V. A., & Vasilyev, V. A. (2002). Model of aluminum agglomerate evolution in combustion products of solid rocket propellant. Journal of Propulsion and Power.

POLİÜRETAN KAPLAMALARIN REAKSİYON KİNETİĞİNİN DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DSC) İLE İZLENMESİ

Seçil Ünlütürk [1,*] & Necati Güdümcüoğlu [2]

[1] Fizikokimya Kansai Altan Boya Sanayi Tic. A.Ş.
[2] Kimya Kansai Altan Boya Sanayi Tic A.Ş.
secil.unluturk@kansaialtan.com.tr

Özet

Poliüretan köpük, elastomer, kaplama gibi farklı yapılardaki uygulamaları nedeniyle özellikle otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılan termoset polimerler sınıfındadır. Poliüretanın farklı kullanım alanlarının olması, uygulama amacına uygun mekanik ve reolojik özelliklerinin iyi kontrol edilebilmesini gerektirir. Bu tarz özellikler ise büyük ölçüde poliüretan oluşum reaksiyonunun hızına ve derecesine bağlıdır. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) gibi termoanalitik teknikler, reaksiyon sürecini açıklamak için en iyi yöntemlerden biridir. Sabit ısıtma hızları ile kinetik ve termodinamik bilgiler elde edilebilir ve kinetik parametreler için molar entalpi belirlenebilir. Bu çalışmada otomotiv endüstrisinde yaygın olarak kullanılan poliüretan sistemin kürlenme kinetiği DSC analizi ile incelenecektir. Kürlenme derecesi, kürleme parametreleri ve DSC parametreleri optimize edilerek hesaplanacaktır. Termogramların -20°C'den 250°C'ye sabit ısıtma hızlarında taranması ve ısıtma hızlarının kür sıcaklığı ve entalpi açısından etkisi incelenmiştir. Ek olarak, PU sisteminin optimizasyonu, kürleme sıcaklığı ve süresi açısından incelenmiştir. DSC ile elde edilen sonuçlar DMA ve FTIR gibi farklı sonuçlar ile de karşılaştırılacaktır. Bu çalışma, özellikle otomotiv endüstrisinde gerekli olan PU sistemleri için optimize edilmiş kürleme koşullarını anlamamıza yardımcı olacaktır.

Problem Durumu

Özellikle otomotiv sektöründe sıkça kullanılan poliüretan (PU) kaplamalar literatürde bir çok yayında da çalışma konusu olmuştur[1-3]. Kürlenme mekanizmaları ve reaksiyon kinetikleri açısından incelenen PU malzemeler için farklı karakterizasyon teknikleri kullanılmaktadır. Söz konusu parametrelerin doğru değerlendirilmelerinin yapılması potansiyel uygulamalardaki performansları açısından oldukça kritiktir. Bu nedenle, seçilecek olan Analiz tekniğinin de uygulama ve yorumlama açısından değerlendirilmesinin yapılması faydalı olacaktır. Örneğin; FTIR analizi ile NCO konsantrasyonunun kantitatif ölçümü yapılabilir ve poliüretan oluşum hızı izlenebilir[4]. Ancak, FTIR analizinin izotermal ve yavaş reaksiyon koşullarında daha iyi çalıştığı öngörüldüğünde alternatif teknikler ile desteklenmesi daha uygun görünmektedir. Benzer şekilde NMR[5] ve kromotografik tekniklerde [6] poliüretan kinetiğinin incelenmesinde kullanılabilir. Fakat bu tekniklerde çoğunlukla yorumlanması uzmanlık gerektiren, kompleks ve hatta pahalı analizler olarak değerlendirilebilmektedir. Bu detaylar düşünüldüğünde, kürlenme derecesinin eldesi, uygulama şartları ve beklenen performans açısından oldukça kritik olan poliüretan kaplamaların reaksiyon kinetiklerinin incelenmesi için kullanılabilecek termal analizlerden

biri olan diferansiyel taramalı kalorimetre, DSC[7] tekniği gerek uygulanması gerekse de yorumlanması açısından oldukça avantajlı görülmektedir.

Yöntem

Otomotiv sektöründe önemli ölçüde kullanılan poliüretan kaplamaların reaksiyon kinetiği, kürlenme derecesi ve sıcaklığı gibi önemli parametrelerinin araştırılması için termal analiz yöntemlerinden biri olan diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) tekniği kullanılacaktır. Araştırma yöntemi olarak seçilecek olan poliol ve izosiyanat tür ve miktarları standard yöntemlerle ile karıştırılacak ve aplikatör ya da sprey uygulama teknikleri ile uygun yüzeylere kaplanacaktır. Uygulama sonrasında belirlenen sürelerde termal analiz yapılması için milligram bazında numuneler uygun örnek kaplarına alınarak DSC cihazına verilecektir. Kürlenme derecesi, sıcaklığı ve entalpisi gibi önemli parametrelerin değerlendirilebilmesi için DSC Analiz metodu oluşturulacaktır. Tipik olarak termogramların -20°C'den 250°C'ye optimize edilmiş sabit ısıtma hızlarında taramalar yapılarak eldesi hedeflenmektedir. Optimizasyon sırasında 2, 5, 10 ve 20°C/dk gibi ısıtma hızlarının denenmesi planlanmaktadır. Kürlenme piki dışında camsı geçiş sıcaklığı da değerlendirilebilecektir. DSC analizinden elde edilen sonuçların FTIR ve DMA gibi farklı teknikler ile de örtüştürülmesi planlanmaktadır. Bu çalışma, özellikle otomotiv sektöründe gerekli olan PU sistemleri için optimize edilmiş kürleme koşullarını anlamamıza yardımcı olacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma da poliüretan gibi oldukça fazla kullanılan, özellikle de Otomotiv sektöründe önemli bir yer sahibi olan bu tarz bir malzemenin kaplama performansını direkt olarak etkileyebilecek en önemli parametrelerinden biri araştılmış olacaktır. Poliüretan malzemelerin kürlenme dereceleri, kürlenme sıcaklıkları, camsı geçiş sıcaklıkları ve reaksiyon kinetiğinden elde edilebilecek reaksiyon hız sabiti, aktivasyon enerjisi gibi önemli parametreler Diferansiyel Taramalı Kalorimetre, DSC, tekniği ile elde edilecektir. Çalışmanın beklenen sonuçlarından biri çok düşük oranlarda numune kullanılarak saatler içerisinde malzemenin kürlenme mekanizması hakkında önemli veriler elde edilmesi olacaktır. Bu amaç için, DSC cihazında farklı ısıtma hızlarında sıcaklık taramaları çalışılması, bu tarz malzemelerin termal analizlerinde uygulanacak en uygun metodun oluşturulmasını ve en uygun örnek kabının belirlenmesini, kısaca analiz yönteminin optimize edilmesini sağlayacaktır. Bu açıdan değerlendirildiğinde ileri vadede benzer malzemeler için yöntem oluşturmak adına önemli bir sonuç elde edilmiş olacaktır. Yapılan ön çalışmalar sıcaklık taramalarındaki ısıtma hızlarının farklandırılmasının kür sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı ve kürlenme entalpisi gibi değerlerinde de farklılık yarattığını göstermiştir. Bu sebeple optimize bir çalışmanın planlanmasına ayrıca öncelik ve önem verilecektir. Çalışmanın en kritik beklenen sonucu sabit ısıtma hızları ile kinetik ve termodinamik bilgiler elde edebilmek ve kinetik parametreler için molar entalpi belirleyebilmektir. Bu şekilde, belirli reaktantlar ve oranlar içeren kimyasal reaksiyonlar için bir veri kütüphanesi oluşturulması mümkün olacaktır. Elde edilecek DSC verilerinin FTIR ve DMA gibi farklı analizlerin sonuçları ile karşılaştırılarak yorumlanması da ayrıca çalışmaya değer ve önem katacaktır. Bütün bunlar değerlendirildiğinde, başarı ile sonuçlandırılmış bu tarz bir çalışma, özellikle otomotiv sektöründe gerekli olan PU sistemleri için optimize edilmiş kürleme koşullarını ve reaksiyon kinetiklerini anlamamıza yardımcı olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Reaksiyon Kinetiği, Organik Kaplama, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

Kaynakça

1. Olejnik, A., K. Gosz, and Ł. Piszczyk, Kinetics of cross-linking processes of fast-curing polyurethane system. Thermochimica Acta, 683 (2020) 178435. https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178435

2. Dimier, F., et al., Curing kinetics and chemorheological analysis of polyurethane formation. Polymer Engineering & Science, 44 (2004) 518-527. https://doi.org/10.1002/pen.20046

3. Groenewolt, M., Polyurethane coatings: a perfect product class for the design of modern automotive clearcoats. Polymer International, 68 (2019) 843-847. https://doi.org/10.1002/pi.5761

4. Chai, C., et al., Two-component waterborne polyurethane: Curing process study using dynamic in situ IR spectroscopy. Polymer Testing, 69 (2018) 259-265. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.05.021

5. Luo, S.-G., et al., Catalytic mechanisms of triphenyl bismuth, dibutyltin dilaurate, and their combination in polyurethane-forming reaction. Journal of Applied Polymer Science, 65 (1997) 1217-1225. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970808)65:6<1217:AID-APP17>3.0.CO;2-Q

6. Eceiza, A., et al., Reaction kinetics of tolyl isocyanate with polyhexamethylene-pentamethylene carbonate diol. European Polymer Journal, 35 (1999) 1949-1958. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00295-X

7. Rodrigues, J.M.E., et al., DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. Thermochimica Acta, 427 (2005) 31-36. https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.08.010

ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP DESTEK ÜZERİNE DEMİR YÜKLENMİŞ NANOKATALİZÖRLER İLE MİKRODALGA ORTAMINDA AMONYAKTAN HİDROJEN ÜRETİMİ

Cansu Altuntaş* & Dilek Varışlı

Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
altuntascansu09@gmail.com

Özet

Artan enerji ihtiyacı ve azalan fosil yakıt rezervleri nedeniyle alternatif enerji kaynaklarına ilgi her geçen gün artmak olup, sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle hidrojen yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı olarak ön plana çıkmıştır. Hidrojenin karbon içeren kaynaklar kullanılarak üretilmesi, özellikle yakıt hücreleri gibi kullanım alanları için önem içermektedir. Bu çalışmamızda sahip olduğu yüksek hidrojen içeriği ile COx içermeyen hidrojen üretimini tek basamakta sağlayan Amonyak hammadde olarak belirlenmiş ve amonyağın parçalanma reaksiyonu geliştirilen çok duvarlı karbon nanotüp destekli demir yüklü katalizörler ile mikrodalga reaktörde gerçekleştirilmiştir. Emdirme yöntemi uygulanarak hazırlanan katalizörlerin metal yükleme miktarları kütlece %5-15 oranında değiştirilmiş olup, yapısal özelliklerinin belirlenmesi için Termal Analizler (TGA/DTA), Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR), X-ışını kırınım deseni (XRD), Azot Fizisorpsiyon, Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS), Transmisyon Elektron Mikroskopu (HRTEM) tekniklerinden faydalanılmıştır. Mikrodalga reaktör sisteminde saf amonyak kullanılarak (GHSV= 36,000 ml/saat.gkat) 250-600 °C reaksiyon sıcaklığı aralığında gerçekleştirilen deneylerde, 500 °C'de toplam dönüşüme ulaşıldığı belirlenmiştir. Aynı şartlarda konvansiyonel sistemde yapılan çalışmalar, 550 °C'den düşük sıcaklıklarda amonyak dönüşümünün ihmal edilecek düzeyde olduğunu göstermiştir. Mikrodalga sisteminin konvansiyonel sisteme kıyasla seçici ve hacimsel ısıtma, sıcak nokta oluşumu gibi üstün özellikleri ve reaksiyon sırasında oluşan karbit yapı daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm eldesini sağlamıştır.

Problem Durumu

Yapılarında karbon bulunan kömür, petrol gibi fosil kaynakların sınırlı rezervlere sahip olması ve yanma tepkimeleri sonucu atmosfere karbondioksit gibi sera gazı olarak nitelendirilen ve küresel ısınmaya neden olan gazların salınması nedeniyle alternatif enerji kaynaklarına yönelik araştırmalar hızla devam etmektedir. Son dönemlerde, sahip olduğu özellikler nedeniyle oldukça önem kazanan bir alternatif enerji kaynağı olarak hidrojen karşımıza çıkmaktadır. Hidrojenin özellikle proton değişim membran (PEM) yakıt hücreleri gibi uygulamalarında dikkat edilmesi gereken hususların başında kullanılan hidrojenin saflığı gelmektedir. Hidrojen konvansiyonel yöntemlerle fosil kaynaklardan çeşitli üretim yöntemlerinin yanında elektroliz işlemi ile sudan da üretilebilmektedir. Ancak bu üretim yöntemi maliyeti açısından konvansiyonel yöntemlere kıyasla daha yüksektir. Amonyak, sahip olduğu yüksek hidrojen içeriği, reaksiyonun tek basamakta gerçekleşmesi ve COx bileşeni içermeyen temiz hidrojen

üretimi için uygun bir hammadde olduğu için çalışmalarda oldukça fazla kullanılmaktadır. Son dönemlerde özellikle amonyağın parçalanması gibi endotermik tepkimeler için gerekli ısının mikrodalga, plazma gibi alternatif enerji kaynakları ile karşılanması farklı tepkimeler için uygulanmaya başlamış olup, hızlı ısıtma, enerji verimliliği gibi hususların yanı sıra reaksiyonda yüksek dönüşüm, yüksek seçicilik, düşük kok oluşumu gibi avantajların ortaya koyduğu belirlenmiştir. Bu çalışmamızda mikrodalga enerjisi altında amonyaktan COx içermeyen hidrojen üretimi geliştirilen yeni çok duvarlı karbon nanotüp destekli demir yüklü katalizörler ile gerçekleştirilmiş ve oldukça umut vaat eden sonuçlar ortaya konulmuştur.

Yöntem

Bu çalışmada mikrodalga ısıtma sistemi (SAIREM, 2.45GHz) kullanılarak çok duvarlı karbon nanotüp destekli demir yüklü katalizörler ile saf amonyaktan hidrojen üretimi incelenmiştir. Mikrodalga sisteminde ortamda mikrodalga absorplayıcı malzemenin bulunması gerekmekte olup, sahip olduğu dielektrik özelliği nedeniyle çok duvarlı karbon nanotüp (Sigma-Aldirich) destek malzemesi olarak seçilmiş olup demir nitrat tuzu (Sigma-Aldirich) kütlece % 5, 10, 15 olacak şekilde emdirme yöntemi ile karbon destek üzerine yüklenmiştir. Sentezlenen katalizörler Fe@MWCNT(X) (X: metal yükleme miktarı) şeklinde adlandırılmıştır. Gerçekleştirilen Termogravimetrik Analiz/Diferensiyal Termal Analiz (TGA/DTA) sonuçlarına göre 700 °C' de 5 saat azot gazı geçirilerek kalsine edilen katalizörler Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) analizine dayanılarak 600 °C' de 2 saat indirgenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrasında yapısal özellikleri X-ışını kırınım deseni (XRD), Azot fizisorpsiyon çalışması, Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS), Yüksek Çözünürlük Transmiyon Elektron Miksokopu (HRTEM) ile belirlenmiştir. Sabit yataklı quartz reaktöre 0.1 yüklenerek mikrodalga ısıtmalı sistemde saf amonyak kullanılarak (GHSV= 36,000 ml/saat.gkat) 250-600 °C reaksiyon sıcaklığı aralığında aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aynı reaksiyon koşulları sağlanarak ve konvansiyonel ısıtma sistemi (tüp fırın, PROTHERM) kullanılarak yapılan deneylerle kıyaslanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Mikrodalga reaktör sisteminde, amonyaktan COx içermeyen hidrojen üretimi için hazırlanan çok duvarlı karbon nanotüp destekli demir yüklü katalizörlerin, hedeflenen metal yükleme miktarında başarı ile hazırlandığı ICP-MS sonuçları ile ortaya konulmuştur. Azot akışı altında kalsine edilen çok duvarlı karbon nanotüp destekli demir yüklü katalizörlerden Fe@MWCNT(15) yapısında 11.5 nm boyutlarında kristalleri belirlenirken, daha düşük metal yüklemesi olan Fe@MWCNT(5) ve Fe@MWCNT(10) katalizörlerinde 24.37 nm ve 37.67 nm boyutlarında kübik metalik demir oluşumları dikkati çekmiş, inert atmosfer altında karbotermal indirgeme olduğu sonucuna varılmıştır. Kalsine edilen tüm numunelerin, reaksiyon öncesi hidrojen ile indirgemeleri sonucunda, yapılarında yaklaşık olarak 25-35 nm boyutlarında metalik kübik demir elde edilirken, Mikrodalga reaktör sisteminde aktiviteleri sonrasında tekrarlanan XRD analizlerinde metalik Fe yerini Fe2C kristallerine bıraktığı belirlenmiştir. Azot fizisorpsiyon çalışması gerek saf halde bulunan destek maddesi gerekse sentezlenen katalizörlerin IUPAC Sınıflandırmasına göre Tip IV izotermine ve H2 tipi histerisise sahip olduğunu, saf MWCNTe ait çok noktalı BET yüzey alanı 248 m2/g iken Fe@MWCNT(15)'in yüzey alanı ise 227

m^2/g olduğuna işaret etmiştir. Mikrodalga ısıtma sisteminde 60 ml/dak saf amonyak akış hızında sabit yataklı quarz tüp içine 0.1 g katalizör yüklenerek gerçekleştirilen aktivite deneyleri 350 °C ve üzerinde amonyak dönüşümü göstermesi dikkati çekmektedir. Sıcaklığın 450 °C'ye yükseltilmesi ile kütlece % 10 ve % 15 demir yüklemesi yapılan katalizörlerin aktivitelerinin % 45' in üzerine çıktığı; en düşük metal yüklemesi ile hazırlanan katalizörün aktivitesinin ise diğerlerinden daha düşük kaldığı belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 500 °C' ye yükseltilmesinin ardından % 10 ve % 15 demir içeren katalizörler ile yapılan deneylerde toplam dönüşüme ulaşılmış ancak % 5 demir içeren katalizör ile toplam dönüşüme 550 °C 'de ulaşıldığı görülmektedir. Alternatif ısıtma sistemi olan mikrodalga reaktör sistemini konvansiyonel sistem ile kıyaslama adına, katalizörler reaksiyon koşulları sabit tutularak elektrikli ısıtmalı tubular fırın kullanılarak test edilmiş ve 550 °C den düşük sıcaklıklarda amonyak dönüşümünün ihmal edilecek düzeyde olduğu, sıcaklığın 600 °C'ye yükseltilmesi ile % 15 metal yüklemesine sahip katalizörde % 27 dönüşüm elde edilirken, % 5 -10 kütlece yüklü katalizörlerde yine çok düşük amonyak dönüşümleri alınmıştır. Mikrodalga reaktör sistemlerinde konvansiyonel sisteme kıyasla ısı transferi yerine enerji transferinin gerçekleşmesi, ısı kaybının minimize edilmesi, katalizörde aktif bölgelerin direk ısıtılabilmesi, seçici ve hacimsel ısıtmanın gerçekleştirilmesi, katalitik yatak içinde mikroplasma adı verilen ve sıcaklığı yığın sıcaklığın üzerine çıkabilen sıcak noktaların oluşumu yüksek dönüşümlere ulaşılmayı sağlamaktadır. Ayrıca, reaksiyon sonrasında belirlenen demir karbit yapıların, amonyak dönüşüm tepkimesinde aktif olduğu bilinmekte olup, reaksiyonun daha yüksek dönüşüm oranlarına ulaşmasına destek olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çok duvarlı karbon nanotüp, Demir, Hidrojen, Mikrodalga

Kaynakça

[1] Guler M., Dogu T., Varisli D., Hydrogen production over molybdenum loaded mesoporous carbon catalysts in microwave heated reactor system. Applied Catalysis B: Environmental, 219 (2017) 173–182. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.043 .

[2] Varisli D., Korkusuz C., Dogu T., Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 201 (2017) 370–380. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.032 .

[3] Guler M., Korkusuz C., Varisli D., Catalytic decomposition of ammonia for hydrogen production over carbon nanofiber supported Fe and Mo catalysts in a microwave heated reactor, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 17(6) (2018). https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0162 .

[4] Zhang, H., Gong, Q., Ren, S., Arshid, M. A., Chu, W., & Chen, C. (Implication of iron nitride species to enhance the catalytic activity and stability of carbon nanotubes supported Fe catalysts for carbon-free hydrogen production via low-temperature ammonia decomposition.Catalysis Science & Technology, 8(3) (2018) 907–915. https://doi.org/10.1039/c7cy02270k .

[5] Seyfeli R.C., Varisli D., Performance of microwave reactor system in decomposition of ammonia using nickel based catalysts with different supports, International Journal of Hydrogen Energy,45 (2020) 34867-34878. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.039 .

METANIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONUNDA ALÜMİNA DESTEKLİ Ni-La KATALİZÖRLERİNİN AKTİVİTE TEST ÇALIŞMALARI

Hale Akansu, Mert Yekta Doğan, Mohamad Samer Kansou*, Ayşe Sinem Meke, Mustafa Ateş, Zeynep Altındiş & Hüseyin Arbağ

Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
sameramer99@gmail.com

Özet

Günümüzde enerji talebindeki artış, insan nüfusuna ve gelişen teknolojiye bağlı olarak sürekli artış göstermektedir. Bunun sonucu olarak fosil yakıt kullanımındaki artış, küresel ısınma gibi pek çok soruna neden olmaktadır. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile sera etkisine neden olan metan ve karbondioksit gazları sentez gazına (H_2+CO) dönüştürülebilmektedir. Elde edilen sentez gazı enerji deposu olarak kullanımının yanı sıra birçok kimyasalın üretiminde hammadde olarak da kullanılabilmektedir [1-5]. Bu çalışmada metanın kuru reformlanma reaksiyonunda incelenmek amacıyla ilk olarak sol jel alumina destekli, kütlece %8 Ni içeren katalizör emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Daha sonra La etkisini görebilmek amacıyla kütlece Ni miktarı sabit tutularak farklı oranlarda La içeren (%1-3-5) bimetalik katalizörler hazırlanmıştır. Sentezlenen malzemeler N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, O2-TPO ve FTIR analizleriyle karakterize edilmiştir. Katalizörlerin aktivite test çalışmaları 750 ^oC sıcaklıkta, atmosferik basınçta ve izotermal sıcaklık kontrollü dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. 4 saat süreyle gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda tüm katalizörler kararlı aktivite göstermiştir. 8Ni@SGA katalizörü ile yaklaşık %77 ve %83 CH_4 ve CO_2 dönüşümleri elde edilirken, 8Ni-5La@SGA katalizöründen sırasıyla %79 ve %85 CH_4 ve CO_2 dönüşüm değerleri elde edilmiştir.

Problem Durumu

Günümüzde enerji kullanımı, dünya nüfusundaki hızlı artış ve gelişen teknolojiye paralel olarak sürekli bir artış trendi içerisindedir. Bunun sonucu olarak, gerekli enerjinin büyük ölçüde sağlandığı fosil yakıtların kullanımındaki artış, ciddi hava kirliliği sorunlarına yol açmaktadır. Sera gazlarının içerisinde sırasıyla yaklaşık olarak %80 ve %15 oranlarında bulunan CO_2 ve CH_4, hava kirliliğine neden olan gazlardır. Küresel ısınmaya neden olan bu gazların çevreden uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ise sera etkisine neden olan metan ve karbondioksit gazlarını sentez gazına dönüştürebilme kapasitesinden dolayı oldukça önem kazanmış bir reaksiyondur. Bu reaksiyonda yüksek aktivite vermesi nedeniyle Ni bazlı katalizörler en çok tercih edilen katalizölerdir. Bu katalizörlerin en büyük dezavantajı reaksiyon esnasında katalizör yapısında oluşması muhtemel kok oluşumudur. Katalizör yüzeyindeki kok metan parçalanması ve Bouduard reaksiyonlarıyla oluşabilmektedir. Oluşan bu kok katalizörlerin gözeneklerini tıkayarak katalizörlerin deaktivasyonuna neden olabilmektedir. Kok oluşumunu engellemek amacıyla katalizörlerin yapısına güçlendirici adı

verilen ikinci bir destek metali eklenmektedir. Çalışmada muhtemel kok oluşumunu engellemek amacıyla Ni-La içerikli katalizörler sentezlenmiştir.

Yöntem

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun başarısı büyük ölçüde reaksiyonda kullanılan katalizörün aktif, kararlı ve kok oluşumuna karşı dirençli olmasıyla yakından ilişkilidir. Bu amaçla araştırma yöntemi olarak ilk başta kok oluşumuna direnç sağlayabilecek aktif ve kararlı katalizörlerin sentezi için araştırmalar yapılmıştır. Elde edilen verilerden yararlanılarak sol-jel alumina destekli, kütlece farklı metal yüzdelerinde bimetalik Ni-La içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerde La metalinin etkisini gözlemek için Ni miktarı sabit tutularak (kütlece %8), farklı oranlarda La metali (kütlece %1-3-5) katalizörlerin yapısına ilave edilmiştir. Sonraki aşamada ise sentezlenen katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir ve aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası yapısal ve fiziksel özelliklerinin araştırılması amacıyla bazı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda malzemelerin yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında bilgi edinmek için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Aktivite testleri sonucunda katalizörlerin yapısında oluşması muhtemel kok oluşumunu incelemek amacıyla reaksiyon sonrası katalizörlerin O2-TPO analizleri gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sera etkisine neden olan metan ve karbondioksit gibi iki önemli gazı, sentez gazına dönüştürme potansiyeli nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda beklenen temel sonuç bu reaksiyonda kullanılabilecek, kok oluşumuna karşı dirençli, aktif, kararlı ve ekonomik katalizörlerin sentezlenmesidir. Bu kapsamda katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerini belirlemek için çeşitli analizler gerçekleştirilmiştir (N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, X-Işınımı Kırınım Analizi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi, DRIFT ve O2-TPO analizi gibi çeşitli analizler gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yüksek yüzey alanına sahip olması ve mezogözenekli yapıda olması beklenmektedir. Sol jel yöntemiyle sentezlenen alümina destek malzemesinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analizi incelendiği zaman malzemenin mezogözenekli yapının varlığını destekleyen tip IV izotermle uyumlu olduğu görülürken, malzemenin yüksek yüzey alanına (217 m^2/g) sahip olduğu görülmüştür. Aynı zamanda sentezlenen destek malzemesinin yapısında γ-Al2O3 formuna ait karateristik piklerin olması beklenmektedir. Gerçekleştirilen X-ışını kırınım analizi sonucunda malzemenin yapısında γ-Al_2O_3 formuna ait karateristik pikler net biçimde görülmüştür. Sentezlenen katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktif ve kararlı olması beklenmektedir. 750 ^oC'de atmosferik basınçta 4 saat boyunca gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda katalizörlerden umut verici sonuçlar elde edilmiştir. 8Ni@SGA katalizörü ile yaklaşık %77 ve %83 CH_4 ve CO_2 dönüşümleri elde edilirken, 8Ni-5La@SGA katalizöründen sırasıyla %79 ve %85 CH_4 ve CO_2 dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Katalizörlerin kok oluşumuna karşı dirençli olması beklenen temel özellikler arasındadır. Reaksiyon sonrası katalizörlerin yapılarındaki muhtemel kok oluşumları hakkında firik sahibi olmak için O2-TPO analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre katalizör yapısına ilave edilen kütlece %5'lik lantanın katalizörün yüzeyinde karbon birikimine karşı bir

direnç oluşturduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktif ve kararlı katalizörler sentezlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metanın kuru reformlanması, Nikel-Lantanyum, Alümina

Kaynakça

[1] C. Okutan, H. Arbag, N. Yasyerli, S. Yasyerli, Catalytic activity of SBA-15 supported Ni catalyst in CH4 dry reforming: Effect of Al, Zr, and Ti co-impregnation and Al incorporation to SBA-15, Int J Hydrogen Energy. 45 (2020) 13911–28.

[2] A. Movasati, S. M. Alavi, G. Mazloom, CO2 reforming of methane over Ni/ZnAl2O4 catalysts: Influence of Ce addition on activity and stability, Int J Hydrogen Energy. 42 (2017) 16436-48. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.199.

[3] H. Akansu, H. Arbag, H.M. Tasdemir, S. Yasyerli, N. Yasyerli, G. Dogu, Nickel-based alumina supported catalysts for dry reforming of biogas in the absence and the presence of H2S: Effect of manganese incorporation, Catal Today. 397-399 (2022) 37-49. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.12.012

[4] M.Y. Dogan, H. Arbag, H.M. Tasdemir, S. Yasyerli, N. Yasyerli, Effect of Ceria Content in Ni-Ce-Al Catalyst on Catalytic Performance and Carbon/Coke Formation in Dry Reforming of CH4, Int J Hydrogen Energy, (2023) Article in press. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.011.

[5] H. Lara-Garcia, D. Araiza, M. Mendez-Galvan, S. Tehuacanero-Cuapa, A. Gomez-Cortes, G. Diaz, Dry reforming of methane over nickel supported on Nd-ceria: enhancement of the catalytic properties and coke resistance, RSC Adv. 10 (2020) 33059-70. https://doi.org/10.1039/d0ra05761d.

NO OKSİDASYONU İLE FOTOKATALİTİK AKTİVİTE ÖLÇÜM YÖNTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Zeynep Ece Akgül [1,*], Selin Ernam [2] & Deniz Üner [1]

[1] Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Danimarka Teknik Üniversitesi
akgul.ece@metu.edu.tr

Özet

ISO (22197-1-2007) protokolü [1], NO oksidasyonu ile fotokatalitik aktivite ölçümü için standartlaştırılmış bir yöntemdir. Protokol, UV ile aydınlatılabilen bir akış reaktör sistemi içerir. Bu sistemin çıkışı, NO konsantrasyonu ölçümü için bir NOx analiz cihazına bağlıdır. Bunun dışında sistem, kalibrasyon için bir baypas hattı içerir. Bu baypas hattı sisteme verilen gaz akışının reaktöre uğramadan analiz cihazına ulaşmasını sağlar. Katalizör, akış reaktörü içinde bir cam yüzeye kaplanmış halde bulunur. Deney prosedürü ilk olarak bu katalizörün üzerinde bulunabilecek kirleticilerden kurtulmak amacıyla, reaktöre UV ışığı altında nemli hava göndermeyi gerektirir. Yüzey analiz için hazır olduğunda, akış NOx, kalibrasyonu için, reaktörden baypasa yönlendirilir. Bu esnada reaktörün içi durgun nemli hava doludur ve reaktöre ışık girişi engellidir. Kalibrasyon tamamlandıktan sonra akış baypastan reaktöre yönlendirilir ve NOx konsantrasyonunda bir düşüş ardından artma gözlenir. Akış reaktöre yönlendikten ve NOx konsantrasyonu sabitlendikten sonra, UV ışığı açılır, reaksiyon başlar. NO konsantrasyonda önce dik bir düşüş ve daha sonra yatışkın hale ulaşma gözlemlenir. Özetle protokolde iki ayrı düşüş ve yükseliş davranışı, geçici hal, gözlemlenir. Bu çalışmada, ilk geçici halin doğal bir seyrelme etkisinden olduğunun kanıtlarını sunulmuş [2,3] ve bu etkiyi gazların reaktördeki alıkonma sürelerinin belirlenmesine olanak sağlayacak bir araç olduğu önerilmiştir. Ayrıca, bazı proses parametrelerinin fotokatalitik aktiviteye etkileri de araştırılmıştır.

Problem Durumu

Fotokatalitik aktivite ölçümü için kullanılan ISO (22197-1-2007) protokolü, bazı geliştirmelere ihtiyaç duymaktadır. İlk olarak özette de bahsedilen ilk geçici hal, bahsi geçen protokolde ve protokolü takip eden bazı makalelerde NOx'un katalizör yüzeyine adsorplanması olarak belirtilmiştir. Ancak TiO2 yüzeyine NO adsorplanması zayıftır [4-7]. Bu nedenle, bu düşüş ve yükselişin NO adsorplanmasından başka bir nedene bağlı olması gerekmektedir. Bu çalışmada bu davranışın nedeninin seyrelme etkisi olduğu hipotezi öne sürülmüştür. Kalibrasyon esnasında reaktör nemli hava doludur. Kalibrasyon bitip akış reaktöre yönlendirildiği zaman, reaktörün içinde bulunan nemli havanın akıştaki NOx'u seyrelteceği düşünülmektedir. Ayrıca, bu protokol kullanılarak yapılan deneylerde dikkat edilmesi gereken parametreler vardır. Bu çalışmada incelenen proses parametreleri, katalizör miktarı ve yüzey alanı, UV şiddeti ve katalizör geçmişidir. Katalizör miktarı ve UV şiddeti değişimiyle NO dönüşümü de değişmektedir. Ayrıca katalizör geçmişi de ikinci geçici hali etkiler. Bütün bu parametrelerin deneyi nasıl etkileyeceğinin farkında olunmalı ve bu parametreler optimize edilmelidir. Bu nedenle bu

çalışmada araştırılan bir diğer konu da proses parametrelerinin fotokatalitik olay üzerine etkileri olmuştur.

Yöntem

Araştırmada katalizör olarak TiO_2 kullanılmıştır. Belirli bir miktar TiO_2 distile su ile karıştırılıp cam yüzeye kaplanmış ve daha sonra kurutulmuştur. Bu 5 cm 10 cm ölçülerindeki cam, akış reaktörünün içine yerleştirilir. Kirleticilerden arınması için, katalizör, UV altında bekletilir ve deneye hazır hale getirilir. Farklı proses parametrelerinin (katalizör miktarı ve yüzey alanı, UV şiddeti, katalizör geçmişi) fotokatalitik aktiviteye etkileri incelenirken ISO (22197-1-2007) protokolü kullanılmıştır.

Akışın baypastan reaktöre geçirilmesi ile gözlenen geçici düşüş ve ardından gelen artış davranışı ayrı bir yöntemle incelenmiştir. Bu yönteme göre, önce reaktöre üzerinde herhangi bir katalizör bulunmayan aynı ölçüde bir cam yerleştirilmiştir. Daha sonra baypasta NO kalibre edilmiştir. Kalibrasyondan sonra akış baypastan reaktöre yönlendirilmiş, NO konsantrasyonu saniyelik olarak kaydedilmiştir. Reaktörün çıkışından alınan bu konsantrasyon dağılımı ile sürekli karıştırmalı reaktör kütle dengesi karşılaştırılmıştır.

Ayrıca bir alıkonma süresi analizi de yapılmıştır. Bu analiz reaktörün karıştırma performansına ışık tutar. Bu kez reaktöre direkt olarak hava akışı sağlanır. Daha sonra, NO akışı ani ve sürekli olarak başlatılır ve reaktörün çıkış konsantrasyonu gözlenir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Fotokatalitik aktiviteyi ölçmek için kullanılan NO oksidasyon deneyleri ISO (22197-1-2007) protokolü çerçevesinde standartlaştırılmıştır. Bu çalışma, standartın geliştirilmesi için önerilerde bulunmaktadır. ISO protokolündeki ilk geçici hal, baypastan reaktöre akış geçişinde yaşanan konsantrasyon düşüşü ve yükselişi, çeşitli kaynaklarda NO adsorpsiyonu olarak belirtilmektedir. Bu çalışmada, bu halin nedeninin adsorpsiyon değil, seyrelmeye bağlı bir düşüş ve daha sonra reaktörün NOx ile dolması ile gerçekleşen bir yükseliş olduğunu öne sürülmektedir. Bu hipotezi doğrulamak için yatışkın olmayan haldeki bir sürekli karıştırmalı reaktör kütle dengesi ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmış, kütle dengesi ve deneysel sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu geçici hal birden çok giriş debisi ve konsantrasyon için ayrı ayrı incelenmiş ve reaktörün zaman sabitleri de ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu zaman sabitlerinin alıkonma analizi sonuçları ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Standarttaki ilk geçici hal reaktörün akış dinamiği ile ilgili önemli bilgiler içermektedir. Bunun dışında, protokolde optimize edilmesi gereken parametreler bulunmaktadır. Bunlardan ilki UV yoğunluğudur. Yüzeyin fotonlara aşırı doyması önlenmeli ve bu amaçla UV yoğunluğu deney esnasında ölçülmeli ve takip edilmelidir. Aşırı doygunluk fazlaca yük taşıyıcı oluşmasına ve bunların ekzotermik rekombinasyonuna sebep olabilir. Bu rekombinasyon yüzeyde yerel sıcaklık yükselmelerine ve NO desorpsiyonuna neden olup NO dönüşümünde azalmaya sebep olabilir. Bu sebeple UV yoğunluğu takip edilmeden yapılan deneylerde yanıltıcı sonuçlar doğabilir. Dikkate alınması gereken bir diğer parametre ise katalizör miktarıdır. Artan katalizör miktarı ile NO dönüşümü de artar ancak bir belirli bir miktardan sonra dönüşüm oranı sabitlenir. Bu da demektir ki az miktarda katalizör, dönüşümün eksik

algılanmasına neden olabilir. Ayrıca gereğinden fazla katalizör katalizör kullanımının da herhangi pozitif bir geri dönüşü bulunmamıştır. Dolayısıyla yapılması gereken, daha fazla katalizör ilave edildiğinde NO dönüşümünü arttırmayacak miktarda katalizör kullanmaktır. Son olarak, katalizör geçmişinin ikinci geçici hal olarak belirtilen UV açıldıktan sonraki dik düşüş ve yatışkın hale ulaşma sürecini etkilediği gözlemlenmiş, belirli bir süre kullanılmayan katalizörlerin kararlı hale gelme sürelerinin uzadığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, NO Oksidasyonu, TiO_2

Kaynakça

[1] I. Standard, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials, Iso International Standard 22197-1. 2004 (2004).

[2] D. Üner, I. Bayar, T. Tabari, The influence of relative humidity on photocatalytic oxidation of nitric oxide (NO) over TiO2, Appl Surf Sci. 354 (2015) 260–266.

[3] I. Bayar, Photocatalytic NO Oxidation of NOx Over TiO2 Containing Cement Based Materials, Middle East Technical University, 2013.

[4] D.C. Sorescu, C.N. Rusu, J.T. Yates, Adsorption of NO on the TiO2(110) Surface:: An Experimental and Theoretical Study, J Phys Chem B. 104 (2000) 4408–4417.

[5] L. Sivachandiran, F. Thevenet, A. Rousseau, D. Bianchi, NO2 adsorption mechanism on TiO2: An in-situ transmission infrared spectroscopy study, Appl Catal B. 198 (2016) 411–419. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.065.

[6] R. V. Mikhaylov, A.A. Lisachenko, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, G. Martra, S. Coluccia, FTIR and TPD study of the room temperature interaction of a NO-oxygen mixture and of NO2 with titanium dioxide, Journal of Physical Chemistry C. 117 (2013) 10345–10352. https://doi.org/10.1021/jp311593s.

[7] P. Pichat, An overview on the use of adsorption and reactions of NO to probe (photocatalytic) TiO2, Catal Today. 340 (2020) 26–33. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.033.

OPERANDO ^{1}H NMR İLE FOTOKATALİTİK METANOL REFORMLANMASININ İZLENMESİ

Elif Ferligül & Deniz Üner*

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
uner@metu.edu.tr

Özet

Operando NMR, katalizör çalışmalarında kullanılan güçlü araçlardan biridir. Bu metot ile su ve metanol sistemi için Pd/TiO_2(anataz) eşliğinde gerçekleşen ve hidrojen açığa çıkan tepkimede proton transfer rotası açığa çıkarılmış ve spektrumdan elde edilen kantitatif sonuçlar raporlanmıştır[1]. Bu çalışmada ise; *operando* NMR spektroskopisi ile tepkimeleri gerçekleşirken doğrudan izleme yaklaşımı, fotokatalitik metanol reformlanması tepkimesine uyarlanmıştır. Tepkime sırasında örneğin ışıkla uyarımını sağlamak üzere fiber optik kablolardan yararlanılarak 365 nm dalga boyuna sahip UV ve görünür bölgede (450-490 nm aralığında) olan LED ışık kaynaklarının fotonları ayrı ayrı NMR tüpü içine aktarıldı. NMR deneyleri 43 MHz proton frekansında bir masaüstü spektrometre (MAGRİTEK Spinsolve 43) kullanılarak gerçekleştirildi. Spektrometrenin reaction monitoring (tepkime izleme) özelliğinden yararlanılarak, çok kısa aralıklarda, 15s, ölçümlerin yapılabilmesi, bu tepkime ile ilgili değişimin çok hızlı gerçekleştiğini ve sistemin hızla dengeye ulaştığını ortaya koydu. Metanolün farklı bileşenlere dönüşmesinin ^{1}H NMR ile izlenmesi hızlı olmakla birlikte, ^{13}C sinyalinin zayıf olmasından kaynaklanan nedenlerle ölçümün aynı hassasiyette gerçekleştirilebilmesi için daha uzun sürelere gerek duyulmakta dolayısı ile çok hızlı olayların izlenebilmesi aynı kolaylıkta olmamaktadır. Proton frekansında oluşan yeni sinyallerin büyüme hızı, foton uyarım oranı ve metanol derişimi ile ilişkilendirilerek yerel bir tepkime hızı ortaya konulması planlanmaktadır.

Problem Durumu

Günümüzde insan nüfusunun artması atık üretiminde ve enerji talebinde ciddi bir artışa yol açmıştır. Özellikle atık sularda bulunan kirliliklerin arıtılması hem çevre kirliliğini azaltmak hem de alternatif enerji kaynağı sağlamak için cazip bir çözüm olarak görülmektedir. Suda bulunan ve yapısında hidrojen içeren kirliliklerden fotokatalitik olarak temiz bir enerji kaynağı olan hidrojenin elde edilmesine dair çeşitli çalışmalar mevcuttur [2]. Evsel atık suların mikroorganizmalar, organik maddeler, metaller, fosfor ve nitrojen açısından zengin olduğu bilinmektedir [2]. Bu doğrultuda organik maddelerden biri olan metanolün reformlanmasının fotokatalitik olarak *operando* ^{1}H NMR ile izlenmesi hem temiz hidrojen eldesi sağlayacak hem de *operando* ^{1}H NMR metodunun tepkime dinamiklerini ortaya çıkarmak açısından güçlü bir araç olduğunu gösterecektir. Metanol reformlanmasının endotermik olması ve tepkime için gerekli yüksek aktivasyon enerjisi sistemin darboğazlarıdır [3]. Ayrıca, metanolün nispeten yüksek buhar basıncı nedeniyle, sıvı faz çalışmalarda reaksiyon stokiyometrisinden tahmin edilen miktardan daha az ürün elde edilir [4]. Metanol reformlanması prosesinde; metoksi türleri (*OCH_3), formaldehit (*OCH_2) ve format (HCOO*) gibi birçok karbonlu ara ürün oluşur[3]. Bununla

birlikte; katalizör destek malzemesi olan yarıiletken TiO_2, 3.2 eV yüksek bant açıklığına sahiptir ve tek başına kullanıldığında elektron-deşik çiftinin yeniden birleşmesinden dolayı katalitik verimi düşüktür [5]. Pd, Au gibi değerli soylu metallerin TiO_2 destek malzemesi üzerine yüklenmesiyle elektron-deşik çiftinin eşleşmesi problemi çözülmüş ve daha düşük dalga boylarına sahip ışık kaynaklarının kullanımına olanak tanıyan 3.2 eV'dan küçük bant açıklığı elde edilmiş olur. Reaksiyonun üç fazlı heterojenik bir ortamda gerçekleşmesi, sistemin *operando* ^{1}H NMR ile takibinde bazı darboğazlar getirmektedir. Bunlardan biri 5 mm çapa sahip NMR tüpünde fotokatalizörün çökmeden sıvı ortam içerisinde homojen olarak karıştırılabilmesidir. Bir diğeri ise aydınlatma sorunudur. Işık kaynağının her bir fotokatalizör parçacığına ulaşabilmesi için etkili bir yöntem gereklidir.

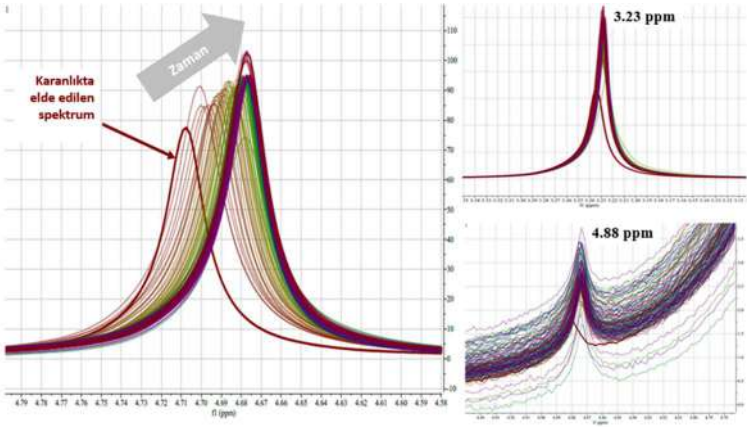
Yöntem

Islak emdirme yöntemiyle farklı altın yüklemesine sahip (kütlece 0.5%, 1.0% ve 3.0% Au içeren) Au/TiO_2 ve 1.0% Pd yüklü Pd/TiO_2 katalizörleri hazırlanmıştır. Destek malzemesi olarak kullanılan TiO_2 *Degussa P25*'tir. Sistemin takibi *Magritek Spinsolve 43 MHz NMR* spektrometresi ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmişitir. *SpinSolve PROTON* yazılımı kullanılarak spektrumlar ortaya çıkarılmıştır. İlk önce sistem NMR dışında kurulmuş ve belli zaman aralıklarında şırınga ile reaksiyon karşımı NMR tüpüne aktarılarak oluşan spektrumlar incelenmiştir. Bu sistem için hacimce 20% metanol (*Riedel-de Haën*, 99.7%) içeren metanol-su karışımı hazırlanmış ve 2 g/L olacak şekilde 1.0% Pd/TiO_2 eklenmiştir. Karışım, *Heidolph MR 3001* manyetik karıştırıcı kullanılarak 300 rpm'de karıştırılmış ve *BLAK-RAY B-100A* UV lambası ile aydınlatılmıştır. Reaksiyonun *operando* ^{1}H NMR ile izlenebilmesi için 0.0017 g TiO_2 (*Degussa P25*), 0.04 mL CH_3OH (*Riedel-de Haën*, 99.7%) ve 0.5 mL D_2O (*Sigma Aldrich*, 99.9%) verilen sırayla 5 mm çapında bir NMR tüpüne eklenmiştir. Önce, ışık tutulmadan Standart Tarama (1 dakika) modunda spektrum elde edildi. Aydınlatıldığında RM (Reaksiyon İzleme) seçildi ve her 30 dakikada bir spektrum elde edildi. LED ve UV ışık (*VARTA*) kaynakları ayrı ayrı kullanıldı. Işık, 3.5 mm çapına ve 49.7 cm uzunluğa sahip fiber optik kablo ile NMR tüpüne aktarıldı ve tüpün ağzı sızdırmazlık için bir yapışkan (tack-it) ile kapatıldı.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Operando ^{1}H NMR deneylerinden elde edilen spektrumlarda 3.30 ve 4.71 ppm'de sinyal gözlemlenmiştir. Bu sinyaller, sırasıyla metanol ve HDO protonlarına atanmıştır. Bu iki sinyale ek olarak, spektrum büyütüldüğünde 4.95 ppm'de küçük bir pik daha görülmektedir. Benzer bir sistem üzerine yapılan bir çalışmada Agilent 700 MHz NMR spektrometresinden elde edilmiş spektrumun büyütülmesiyle 4.78 ppm civarında iki küçük pik raporlandırılmıştır [6]. Bu piklere, ya hemiacetal ($HOCH_2OCH_3$) grubunda olan CH_2 protonlarının ya da metil glikolde ($HOCH_2OH$) bulunan CH_2 protonlarının sebep olduğu düşünülmektedir. Sinyal atamasının kesin olarak yapılamamasının nedeni kimyasal kaymaların derişime bağlı olarak çok değişmesidir. 4.95 ppm'de olan sinyallerin şiddeti zamana göre belirgin bir değişiklik göstermemiştir. Bu durum reaksiyonun 30 dakika içerisinde tamamlandığının bir işareti olabilir. Reaksiyonun 30 dakika içerisinde tamamlanıp tamamlanmadığını test etmek amacıyla 3.5 mm çapa ve 49.7 cm uzunluğa sahip bir fiber optik kablo kullanılarak LED ışık kaynağının fotonları 0.5 mL D_2O, 0.25 mL metanol ve 0.0020 g TiO_2 içeren NMR tüpüne aktarılarak 15 saniye aralıklarında 30 dakika boyunca spektrum toplandı ve ardından 5 dakikalık aralıklarla yarım

saat boyunca spektrum toplanmaya devam edildi. Toplam izleme süresi 2 saat 30 dakika olacak şekilde spektrum toplama aralıkları 30 dakikaya yükseltildi ve karanlık ortamda toplanan spektrumla birlikte Şekil 1'deki sonuç elde edildi.



Şekil 1. Methanol reformlanmasının TiO_2 varlığında ***operando*** ^1H NMR ile izlenmesine ilişkin sonuçlar

Şekil 1'de görüldüğü üzere HDO protonlarına atfedilen sinyalin hem kimyasal kaymasında hem de sinyal şiddetinde değişiklik meydana gelirken metanol protonlarına ait 3.23 ppm bölgesinden gelen ve 4.88 ppm'de görülen sinyallerde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Işıkla uyarımın yapılmadığı durumda elde edilen spektrumdaki farklılıkların foton uyarımının yarattığı termal enerji salımından mı [7] yoksa OH radikallerinin ortamda yarattığı asitlik farkından mı olduğu konusu araştırılmaktadır. Çalışmanın ilerleyen kısımlarında kimyasal kaymanın ve sinyal şiddetinin zamana bağlı profilleri elde edilecek ve derişime bağlı hız denklemi ortaya koyulmaya çalışılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Operando ^1H NMR, fotokatalitik hidrojen üretimi, TiO_2, metanol

Kaynakça

[1] Wang, X. L., Liu, W., Yu, Y. Y., Song, Y., Fang, W. Q., Wei, D., Gong, X. Q., Yao, Y. F., & Yang, H. G. (2016). *Operando NMR spectroscopic analysis of proton transfer in heterogeneous photocatalytic reactions.* Nature Communications, 7, 11918. https://doi.org/10.1038/ncomms11918

[2] Rioja-Cabanillas, A., Valdesueiro, D., Fernández-Ibáñez, P., & Byrne, J. A. (2020). *Hydrogen from wastewater by photocatalytic and photoelectrochemical treatment*. Communications Materials, 1(1), 97. https://doi.org/10.1088/2515-7655/abceab

[3] Li, L., Ouyang, W., Zheng, Z., Ye, K., Guo, Y., Qin, Y., Wu, Z., Lin, Z., Wang, T., & Zhang, S. (2022). S*ynergetic photocatalytic and thermocatalytic reforming of methanol for hydrogen production based on Pt@TiO₂ catalyst*. Chinese Journal of Catalysis, 43(5), 1258-1266. https://doi.org/10.1016/s1872-2067(21)63963-3

[4] Nomikos, G. N., Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2014). *Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO_2 catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 146, 249-257. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.018

[5] Al-Mazroai, L. S., Bowker, M., Davies, P., Dickinson, A., Greaves, J., James, D., & Millard, L. (2007). T*he photocatalytic reforming of methanol*. Catalysis Today, 122(1-2), 46-50. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.022

[6] Zhang, R., Ye, M., Yang, Y. N., Huang, R., Wang, X. L., & Yao, Y.-F. (2020). *Operando NMR study on the effect of photon flux and wavelength on photocatalytic reforming of methanol*. Journal of Catalysis, 382, 173-180. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.12.006

[7] Uner, D., & Yilmaz, B. (2022). *Elucidating the role of adsorption during artificial photosynthesis: H_2O and CO_2 adsorption isotherms over TiO_2 reveal thermal effects under UV illumination.* Photosynthesis Research, 154, 353-367. https://doi.org/10.1007/s11120-022-00924-9

N-ARİLHİDRAZON FOSFONATLARIN NİTRİL İMİN (NI) TÜREVLERİNE NÜKLEOFİLİK TRİALKİLFOSFİT KATILMASI YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ

Sıdıka Polat Çakır*, Aleyna Özdemir & Göktuğ Başarmak

Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
spcakir@comu.edu.tr

Özet

Nitril iminler (NI), 1,3-dipol çeşitlerinden nitrilyum betain ailesinin üyelerindendir. NI'ler oldukça reaktif olduklarından izole edilemezler ve tepkime ortamında hazırlanıp ilgili tepkime gerçekleştirilir. NI türevleri 2,5-disübstitue tetrazol bileşiklerinin yüksek sıcaklıktaki parçalanmaları, hidrazin bileşiklerinin kurşun tetraasetat/civa asetat varlığında katalitik oxidasyonu ve N-fenil hidrazin klorür/bromür öncü bileşikleri kullanılarak hazırlanabilir. [1-4] NI'lerin en çok kullanım alanı 1,3-dipol olarak 1,3-dipolar halka katılma tepkimesinde *N*-bazlı heterohalkalı bileşiklerin hazırlanmasıdır. NI'ler nükleofilik katılma tepkimeleri alkol, amin, tiyol, karboksilik ve trifenil fosfin gibi reaktiflerle olan katılma tepkimeleri azda olsa literatürde geçmektedir. [5-8] Literatürde NI türevlerine trialkil fosfit reaktifinin katılma tepkimesini içeren bir çalışma bulunmamaktadır. Bu bitirme çalışmasında NI türevlerinin trietil fosfit/trimetil fosfit katılması araştırılması hedeflenmiştir. Tepkime ortamı optimize edildikten sonra, NI türevlerine trialkil fosfit katılmış ve ilgili *N*-arilhidrazon fosfonat bileşikleri 72-95% değişen verimlerle elde edilmiştir. İlgili *N*-fenilhidrazon fosfonat bileşiklerinin sadece E-izomeri oluşmuştur. *N*-Fenilhidrazon fosfonat bileşikleri potansiyel biyolojik aktif bileşikler olmakla birlikte diğer biyolojik aktif bileşik olan amino fosfonik asitlerinde öncü bileşikleridir. Bu bağlamda hem tıbbi kimyada ve hem de sentetik kimya oldukça önemli bileşikler grubundadır. Yeni bir yöntem ile hazırlanan *N*-arilhidrazon fosfonat bileşiklerinin yapı analizleri spektrokopik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Problem Durumu

Bu çalışmada yeni bir yöntemle sentezi planlanan *N*-arilhidrazon fosfonat bileşikleri literatürde açil fosfonatların *N*-fenil hidrazin ile olan tepkimesi üzerinden sentezi birkaç örnek ile verilmiştir. [9] Bu örneklerde Z/E izomer karışım halinde elde edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan öncü bileşik olan açil fosfonatlar neme duyarlı ve raf ömrü oldukça kısa reaktiflerdir. Bu açıdan tepkime ortamında kullanılması hassasiyet gerektirir. Bu reaktiflerin bazılarının ticari satışı bulunmakta fakat oldukça pahalı olan reaktiflerdir. Ayrıca bunların saf halde eldesi için yüksek sıcaklıkta vakum distilasyon gereklidir. Sentezi öngörülen *N*-arilhidrazon fosfonat türevleri potansiyel biyolojik aktif bileşikler olup başka biyolojik aktif bileşik olan amino fosfonik asitlerinde en önemli öncü bileşikleridir. Bunların pratik ve kolay bir yöntemle hazırlanması farmakolojik açıdan oldukça önemlidir. Bu çalışmada tepkime ortamında hazırlanacak olan NI türevleri kolaylıkla iki basamakta oldukça ucuz reaktifler kullanılarak hazırlanır. [10,11] *N*-Arilhidrazonoil klorür bileşikleri NI türevlerinin öncü bileşikleri olup katı ürün

olduklarından kullanılması ve reaktifin saklanması oldukça pratiktir. Ayrıca kristallendirme gibi ucuz bir yöntemle de saflaştırılabilir. Farmakolojik açıdan oldukça kıymetli olan *N*-arilhidrazon fosfonatların sentezi için yeni ve daha iyi ve daha pratik yöntemler bulmak temel bilimde önemlidir.

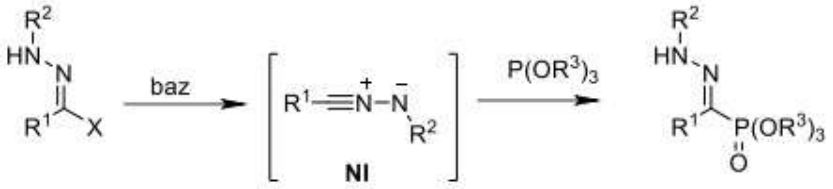
Yöntem

İlgili *N*-arilhidrazon fosfonat bileşiklerinin sentezi için gerekli olan öncü *N*-arilhidrazonoil klorür bileşikleri ticari satışları olmadıkları için literatür yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. [10,11] Tepkime ortamında *N*-fenilhidrazonil klorür bileşiğinin bir baz ortamında ilgili NI oluşturması üzerinden yapılmıştır. Tepkime ortamı farklı baz, eşdeğerlik, sıcaklık ve çözücü kullanılarak optimize edilmiştir. En iyi verim 0°C'de baz olarak trietil amin (1.5 eşdeğer) ve toluen içerisinde trietilfosfit reaktifinden 1.2 eşdeğer kullanılarak elde edilmiştir. Tepkime ortamı belirlendikten sonra farklı NI türevleri hazırlanıp ilgili *N*-arilhidrazon fosfonat bileşikleri elde edilmiştir.

N-Arilhidrazon fosfonat bileşiklerinin sentezi için genel yöntem: HPLC kalite toluen (4 ml) içerisinde olan *N*-arilhidrazonoil klorür'e (1 eşdeğer), 0°C'de soğutulduktan sonra trietilamin (1.5 eşdeğer) damla damla eklenir. Beş dakika hızlı bir şekilde karıştırılan karışıma daha sonrasında aynı sıcaklıkta trietilfosfit/trimetilfosfit (1.2 eşdeğer) yavaş yavaş eklenir ve karışım bütün gece oda sıcaklığına bırakılarak karıştırılır. Tepkime ince tabaka kromatografi (itk) ile kontrol edilir. Ham ürün doğrudan hegzan:EtOAc çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada planlanan NI türevlerine trialkil fosfit nükleofilik katılma tepkimesinin araştırılması ve yeni bir yöntemle ilgili *N*-arilhidrazon fosfonat türevlerinin hazırlanmasıdır (Şema).



Şema. NI'lerin trialkilfosfit nükleofili ile olan tepkimesinin genel şeması

Bu bağlamda gerçekleştirilen optimizasyon çalışması sonrası farklı NI türevlerine trietilfosfit/trimetilfosfit katılması gerçekleştirilmiş ve ilgili potansiyel biyolojik aktif bileşikler *N*-arilhidrazon fosfonatlar 72-95% verimlerle elde edilmiştir. Tepkime ortamından sadece E-izomeri izole edilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapısı spektroskopik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlgili ürünün yapısında P-atomu olması NMR analizini kolaylaştırmıştır. Örneğin; *N*-Fenilpidrazon fosfonatın proton NMR'na bakıldığında fosfonat grubuna bağlı P(OCH2CH3)'deki –OCH2 sinyalleri 4.23-4.14 ppm aralığında sinyal verirken, -CH3 grubuna ait sinyal 1.31 ppm değerinde sinyal vermiştir. Bu bileşiğin ve diğer türevlerinin karbon NMR'na bakıldığında yapı tayini için oldukça aydınlatıcı olmuştur. Fosfonat grubuna bağlı dördüncül C-atomu dublet olorak P-atomundan dolayı yarılmış ve geniş bir yarılma sabiti değeri gözlemlenmiştir. Bileşikte bulunan C-P(OCH_2CH_3) grubundaki

dördüncül C-atomu 136 ppm değerinde dublet olarak sinyal vermiş komşu P-atomundan yarılmış ve yarılma sabiti 240 Hz olarak bulunmuştur. IR spektrumlarındaki 3200 cm^{-1} civarındaki sinyal yapıdaki NH'a, 1600 cm^{-1} civarındaki sinyal C=N bağına ait, 1200 cm^{-1}' te gelen yayvan sinyal P=O bağına ait ve 970 cm^{-1} 'deki sinyalde P-O bağının titreşiminden kaynaklı bir sinyaldir.

Sonuç olarak bu çalışma ile literatüre *N*-Arilfenilhidrazon fosfonat bileşikleri için yeni bir yöntem kazandırılmıştır. Biyolojik açıdan önemli olan ilgili ürünler pratik ve fazla hassasiyet gerektirmeyen, satın alınabilir ucuz başlangıç reaktifleri kullanılarak iyi verimlerle sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tepkime ortamında bu yöntemle ile sadece E izomeri *N*-arilfenilhidrazon fosfonat bileşikleri elde edilmiştir.

(E)-Dietil (2-fenilhidrazono)(fenil)metilfosfonat: Sarı yağımsı, ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ 8.15 (s, 1H, NHPh), 7.51 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 7.42 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 7.19 – 7.27 (m, 2H), 7.03 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.91 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 4.23 – 4.14 (m, 4H, $PO(O\underline{CH_2}CH_3)_2$), 1.31 (t, J = 7.0 Hz, 6H, $PO(OCH_2\underline{CH_3})_2$). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 142.7 (s, C), 136.0 (d, J = 239.9 Hz, C=N), 129.9 (d, J = 22.6 Hz, C), 129.5, 129.4 (x2), 129.0 (x2), 128.50, 128.46, 121.6, 113.4 (x2), 62.8 (d, J = 6.1 Hz, $PO(O\underline{CH_2}CH_3)_2$), 16.2 (t, J = 6.7 Hz, $PO(OCH_2\underline{CH_3})_2$). FT-IR (ATR tekniği, cm^{-1}): 3220, 2981, 1600, 1548, 1502, 1228, 1019, 970, 752, 695.

Anahtar Kelimeler: Nitril imin, trialkil fosfit, nükleofilik katılma

Kaynakça

[1] Huisgen, R., Seidel, M., Wallbillich, G., Knufper, H. *Tetrahedron* **1962**, 17, 3–29.

[2] Wentrup, C., Dipl, C., Fischer, S., Maquestiau, A., Flammang, R. *Angew Chem.* **1985**, 24(1), 56–57.

[3] Gladstone, W.A.F, Aylward, J.B., Norman, R.O.C. *J. Chem. Society C: Organic* **1969**, 2587–2598.

[4] Lokanatha, R.K.M., Linganna, N. *Synth. Commun.* **1997**, 27(21), 3737–3744.

[5] Jamieson, C., Livingstone, K. ISBN 978-3-030-43480-9/ISBN 978-3-030-43481-6 (eBook).

[6] Huisgen, R., Seidel, M., Sauer, J., McFarland, J., Wallbillich, G. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 892–893.

[7] Huisgen, R., Sauer, J., Seidel, M. *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2503–2509.

[8] Dalloul, H.M. *ARKIVOC* **2008**, 14, 243–247.

[9] Kaushik, M. P., Lal, B., Raghuveeran, C. D., Vaidyanathaswamy, R. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3503–3505.

[10] Ajani, O. O., Audu, O. Y., Aderohunmu, D. V., Owolabi, F. E., Olomieja, O. A. *Am. J. Drug Discovery Dev.* **2017**, 7, 1–24.

[11] Kumar, K. A., Govindaraju, M., Kumar, G. V. *Int. J. Pharm. Chem.* **2013**, 3(1), 140–152.

DOĞAL YAĞ KULLANILARAK POLİÜRETAN KAPLAMA İÇİN POLYESTER POLİOLLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Yunus Büyükkapancı

Kimya Mühendisliği, Ar-Ge Mühendisi Izmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kanat Paints & Coatings
ynsbykkpnc@gmail.com

Özet

Biyobozunur kimyasallar olan bitkisel yağlar genellikle çevre üzerinde daha az zararlı etkiye sahiptir ve kullanımları sürdürülebilir endüstri için avantajlıdır. Son zamanlarda bitkisel yağlardan elde edilen polioller, poliüretan (PU) kaplama üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.[1] Elde edilen polioller molekül ağırlığına, omurga yapısına ve hidroksil değerine bağlı olarak kaplamalara yapışma, elastikiyet ve UV direnci gibi ana performans özelliklerini veren tipik olarak mumsu katılar veya viskoz sıvılar olabilirler.[2] Poliollerde bulunan reaktif hidroksil (OH) grupları, poliizosiyanatlar üzerindeki reaktif izosiyanat (NCO) grupları ile birleşerek poliüretan reaksiyonu gerçekleştirirler. Kaplama endüstrisinde polieter, poliester, polibütadien, polikarbonat ve poliakrilat polioller yaygın olarak kullanılmaktadır.[2] Bu çalışmanın amacı, poliollerin OH sayısı omurga yapısı ve viskozitesi gibi karakteristik özelliklerinin, bunlar kullanılarak hazırlanan poliüretanların ısıl ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla epoksitlenmiş doğal yağlardan veya farklı yağ asitlerinden elde edilecek oleokimyasal poliester poliollerin sentezlenmesidir. Bu çalışmada, amaç doğrultusunda epoksitlenmiş doğal yağlardan ilk olarak poliester poliol sentezi yapılacak devamında elde edilen polioller istenilen karakteristik özellikler için optimize edilecektir. Son aşamada, elde edilen polioller izosiyanat grupları ile reaksiyona sokularak poliüretan kaplama eldesi sağlanacak ve belirlenmiş özellikler bakımından bu kaplamaların performans testleri gerçekleştirilecektir.[3]

Problem Durumu

Yaygın olarak poliüretan kaplama ve köpük endüstrisinde poliester poliolleri sentezlemek için geleneksel olarak petrokimyasal hammaddeler kullanılır. Günümüzde petrol kaynaklarının tükenmesi ve sürdürülebilirliğin tehlikeye girmesi nedeniyle bu tercihlere alternatif hammadde ve kimyasal yollar aranmaktadır. Bununla birlikte, petrol bazlı polioller yapmanın, yüksek enerji ve maliyet gereksinimlerinin yanı sıra çevresel kaygılar da dahil olmak üzere pek çok dezavantajı vardır.[3] Son zamanlarda yapılan çalışmalar, poliester poliollerden PU kaplama elde edebilmek için, doğal yağ bazlı poliester poliollerin halka açma işlemi ile epoksitlenmiş doğal yağdan sentezlenme yöntemine işaret etmektedir.[4] Buna ek olarak doğal yağların transesterifikasyonundan elde edilen farklı yağ asitlerinin halka açma işlemi ile doğal yağ bazlı poliester poliollerin sentezlenmesi üzerine odaklanmıştır. Geliştirilmesi hedeflenen PU kaplamanın amacı, düşük sıcaklıklarda elastikiyet, yüksek UV direnci, yapışma ve darbe direnci gibi kritik özellikleri sağlaması ve sıfır VOC salınımı ile sürdürülebilir bir

ürün elde edilmesidir. Bu niteliklerin sağlanabilmesi için doğal yağ bazlı poliester poliollerin viskozite, yoğunluk, OH numarası gibi karakteristik özellikleri optimize edilecektir.

Yöntem

Poliesterler, kondenzasyon polimerizasyon yöntemi içerisinde yer alan asitlerin ve alkollerin reaksiyonu, düşük moleküler ağırlıklı esterlerin alkolizi ve asidolizi veya asil klorürlerin alkolizi olan çok çeşitli reaksiyonlarla elde edilebilir.[5] Tasarlanacak poliester poliollerin polikondenzasyon başlığı altında halka açma reaksiyonu ile sentezlenmesi uygun bulunmuştur. Halka açma reaksiyonu ile poliester elde etmeyi neden tercih ettiğimizi şu şekilde açıklayabiliriz: Halka açma reaksiyonunda büyük bir avantaj olarak yüksek saflıkta son üründen bahsedebiliriz. Ayrıca, halka açma reaksiyonu bir seçenek olarak geniş moleküler ağırlık aralığı ve serbest alan sağlayacaktır.[5] Mevcut durumda beklenen kaplama özelliklerini elde edebilmek ve son ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerini kontrol etmek çok önemlidir. İlk öncelik olarak, kritik özellik olan düşük sıcaklıkta elastikiyet kriterini sağlayabilmek için sentezlenecek poliester poliollerin düşük viskozite ve düşük OH sayısı niteliklerini karşılaması gerekmektedir. Literatürde de bahsedildiği gibi serbest radikal polimerizasyonu 3 adımda gerçekleşir, bu nedenle belirlenen reaksiyon türünde son ürün olan polimerin özelliklerini kontrol etmek diğer reaksiyon türlerine göre daha kolaydır.[5] Bu üç ana adım polimerizasyon reaksiyonunun proses kontrol aşamasını kolaylaştırmak ile beraber aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır: 1) Başlama 2) Üreme 3) Sonlandırma

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmanın amacı, ticari bir katalizör ve nükleofilik reaktif ajan kullanarak halka açma işlemi ile epoksitlenmiş doğal yağlardan poliester poliol sentezlenmesidir. Başarıya ulaşan çalışmaların sonucundaki nihai hedef üretilen poliester poliollerin PU kaplama için bağlayıcı olarak kullanılmasıdır. Sonrasında, elde edilecek olan PU kaplamaların yüksek UV direnci ve düşük sıcaklıklarda elastikiyete sahip olması gibi hedeflenen yüksek performans kriterlerini sağlamak için çalışmalar devam edecektir.[6] Hedeflenen poliester poliol kullanılarak oluşturulacak PU kaplamalar ile ilgili öngörülen iki farklı zorluktan söz edilebilir. Bunlardan birincisi poliester PU kaplamaların UV dayanımının beklenilen performans kriterini sağlayamamasıdır. İkinci olarak poliester sentezindeki nihai ürünün yüksek saflığa sahip olmasını sağlamaktır. Devam eden çalışmaların soncunda, halka açma işlemi ile doğal yağdan poliester poliollerin en verimli şekilde sentezlenerek, yüksek UV dayanımı ve düşük sıcaklıklarda elastikiyet gibi özellikleri olan PU kaplamalar elde edilmesi hedeflenmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, doğal yağ bazlı poliester poliollerin halka açma işlemi ile epoksitlenmiş doğal yağdan sentezlenmesi veya transesterifikasyon işleminden sonra farklı yağ asitleri elde edilmesi ve ardından halka açma işlemi ile doğal yağ bazlı poliester poliollerin sentezlenmesi ve PU kaplamaların üretilmesine odaklanmıştır. Bu durum başlangıçta sözünü ettiğim, petrokimyasal hammaddelere alternatif yaratacak hammaddelerin ve alternatif kimyasal reaksiyon yollarının varlığını gözler önüne sermektedir. Gelecekte gerçekleştirilecek çalışmalarda ticari katalizörün epoksite doğal yağ ile molar oranını ve metanol ortam reaktifinin molar oranını optimize etmek için aktif araştırmalar yapılacaktır. Ayrıca reaksiyon süresi ve uygun sıcaklık gibi reaksiyon parametreleri sırasıyla 2-12 saat ve 60°C–120°C aralığında çalışılacaktır.[7] Son aşamada kaplama formülasyonu için gerekli parametrelerin

optimize edilmesi ve solvent ve katkı maddelerinin miktarının optimize edilmesi planlanmaktadır. Yapılacak çalışmalardan alınacak olumlu sonuçlar doğrultusunda elde edilen kaplama ve poliollerin üretim boyutları büyütülerek, endüstriyelleştirilmesi ve ticari bir ürün haline gelmesi hedeflenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Poliester, Poliol, Poliüretan, Sürdürülebilirlik, Polimerizasyon, Katalizörler, Doğal Yağlar, Çevre Dostu Teknolojiler

Kaynakça

1. Pouilloux, Y. Abro, S.Vanhove, C.,& Barrault, J. (1999). Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ionexchange resins: preparation of monoglycerides. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 149(1-2), 243-254.

2. Chen, R., Zhang, C., & Kessler, M. R. (2015). Polyols and polyurethanes prepared from epoxidized soybean oil ring- opened by polyhydroxy fatty acids with varying OH numbers. Journal of Applied Polymer Science, 132(1).

3. Paraskar, P. M., Prabhudesai, M. S., Hatkar, V. M., & Kulkarni, R. D. (2021). Vegetable oil based polyurethane coatings–A sustainable approach: A review. Progress in Organic Coatings, 156, 106267.

4. Mannari, V. M., & Massingill, J. L. (2006). Two-component high-solid polyurethane coating systems based on soy polyols. JCT research, 3, 151-157.

5. Bailosky, L. C., Bender, L. M., Bode, D., Choudhery, R. A., Craun, G. P., Gardner, K. J., Telford, D. J. (2013). Synthesis of polyether polyols with epoxidized soy bean oil. Progress in Organic Coatings, 76(12), 1712-1719.

6. Thuy, N. T., Duc, V. M., & Liem, N. T. (2017). Synthesis of bio-polyols by epoxide ring opening reaction with H2O as a reagent. Vietnam Journal of Chemistry, 55(4), 411-411.

7. Patil, A. M., Jirimali, H. D., Gite, V. V., & Jagtap, R. N. (2020). Synthesis and performance of bio-based hyperbranched polyol in polyurethane coatings. Progress in Organic Coatings, 149, 105895.

MODİFİYE DOĞAL ZEOLİT (KLİNOPTİLOLİT) KULLANILARAK HETEROJEN KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE SODYUM BORHİDRÜRÜN KATALİTİK HİDROLİZ TEPKİMESİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ

Gülbahar Görmüş [1] & Savaş Gürdal [2,*]

[1] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
[2] Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
savas.gurdal@comu.edu.tr

Özet

Sodyum bor hidrürün hidrolizinde elde edilen hidrojende katalizörler önemli rol oynamaktadır. Ancak halizhazırda bu proses için kullanılan katalizörlerin bazılarının pahalı olması sebebiyle bunların arasında en iyi katalitik aktiviteye ve düşük maliyete sahip olan katalizör veya katalizör bileşiminin seçilmesi önem arz etmektedir. Bu projede, ülkemizde bol miktarda bulunan klinoptilolitten elde edilen katalizörler ve bu doğal zeolitlerin farklı katalizörlerle karıştırılması ile elde edilen katalizör bileşimleri kullanılarak, sodyum bor hidrürden hidrojen üretimi amaçlanmıştır.

Bu kapsamda, $NaBH_4$'den H_2 eldesi için; hazırlanan katalizörlerin oranı ve miktarı, süre (5-10-15 dak.) ve sıcaklık (25-35-45-55-65 °C) gibi parametrelerin etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Reaksiyonlar cam bir reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sistem, kapaklı bir erlen, bir gaz büreti ve bir adet termostatlı çalkalayıcıdan oluşmaktadır. Bu parametreler uygulanırken cam reaktörde açığa çıkan hidrojen gazı bir su tuzağı kullanılarak bir hat vasıtasıyla gaz büretinde alınıp, reaksiyonun ilerlemesi su dolu büretteki suyun hidrojen gazıyla yer değiştirmesi sonucu hacim değerleri zamanla okunarak takip edilmiştir.

Çalışmalar sonucunda; 3/1 oranında karışımı yapılan ticari katalizörler ve klinoptilolit katalizörlerle gerçekleşen hidroliz olayında NaOH çözeltisi varlığında açığa çıkan hidrojen gazı miktarıen fazla 80-90 ml okunurken; NaOH eklenmeden yapılan hidroliz olayında okunan hidrojen gazı miktarı 160 ml' olarak ölçülmüştür. Ortamda NaOH çözeltisi bulunmaması gaz çıkışını ciddi oranda arttırmıştır.

Problem Durumu

Hidrojen enerjisinin önümüzdeki yüzyılda ana enerji kaynağı olacağı tahmin edilmekle beraber sanayinin birçok alanında yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. Hidrojen üretim tekniği geliştikçe, üretim maliyetleri de diğer kaynaklarla rekabet edilebilir seviyeye geleceği öngörülmektedir. Günümüzde hidrojen, çeşitli kaynaklardan üretilmekte ve farklı yöntemlerle depolanmaktadır. Hidrojen üretimi başta elektroliz olmak üzere faklı yöntemlerle sağlanabilir fakat üretilen hidrojenin depolanması, hidrojenen enerjisinin kullanılması açısından en büyük sorun teşkil etmektedir.

Kullanım açısından kolay ve güvenilir olan NaBH4, H_2'nin depo edilmesi konusunda uygun bir kullanım alanına sahiptir. Sodyum bor hidrür çözeltisi yüksek hidrojen (% 10.6) depolama kapasitesinden dolayı birçok avantaja sahiptir.

Sodyum bor hidrürün hidrolizinde elde edilen hidrojende katalizörler önemli rol oynamaktadır. Ancak hâlihazırda bu proses için kullanılan katalizörlerin bazılarının pahalı olması sebebiyle bunların arasında en iyi katalitik aktiviteye ve düşük maliyete sahip olan katalizör veya katalizör bileşiminin seçilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada, Türkiye'de bol miktarda bulunan klinoptilolitten elde edilen katalizörler ve bu doğal zeolitlerin farklı katalizörlerle karıştırılması ile elde edilen katalizör bileşimleri kullanılarak, sodyum bor hidrürden hidrojen üretilmesi için ucuz katalizörlerin aktivitelerinin artırılarak hidrojen üretiminin daha ucuza mal edilmesi amaçlanmıştır.

Bu kapsamda, $NaBH_4$'den H_2 eldesi için; hazırlanan katalizörlerin oranı ve miktarı, süre (5-10-15 dak.) ve sıcaklık (25-35-45-55-65 °C) gibi parametrelerin etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Deneyler sonucunda optimum H2 gazı eldesi şartları belirlenmeye çalışılmıştır.

Yöntem

Çalışmanın ilk aşamasında temin edilen doğal zeolitten yola çıkarak klinoptilolit dogal zeolitinin bronstead (HKL), lewis (DKL) türündeki yeni katalizörleri elde edilmiştir. Katalizörlerin hazırlanmasına Yaşar ve diğ. (2017) kullandıkları katalizör hazırlama metodu kullanılmıştır.

Bu metodda amaç SiO2:Al2O3 oranının olabildiğince yükseltilmesi ve doğal zeolitten katyonların uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla, doğal zeolit NH4Cl çözeltisi ile iki kademeli katyon değişimine tabi tutulmuştur. Sonrasında ise HCl çözeltisi ile dealüminasyon işlemi gerçekleştirildi. Devamında tekrar NH4Cl iki kademeli katyon değişimi gerçekleştirilir. Belirtilen her adımdan sonra doğal zeolit yıkanıp kurutulmuştur. İkinci aşamada ise elde edilen 2 adet katalizör ile ticari CZA ve ZSM-5 katalizörlerinin 3/1 oranında fiziksel katalizör karışımları hazırlanmıştır.

Üçüncü aşamada ise, bu katalizör bileşimlerine XRD, SEM, BET, TGA, elemental analiz ve FTIR analizleri gerçekleştirilerek katalizörler karakterize edilmiştir.

Sonrasında ise reaksiyonlar cam bir reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sodyum bor hidrürden H2 eldesine, hazırlanan katalizörlerin oranı ve miktarı, sodyum hidroksit konsantrasyonu, süre (5-10-15 dak.) ve sıcaklık (25-35-45-55-65 °C) gibi parametrelerin etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Bu parametreler uygulanırken cam reaktörde açığa çıkan hidrojen gazı bir su tuzağı kullanılarak bir hat vasıtasıyla gaz büretinde alınmıştır Reaksiyonun ilerlemesi su dolu büretteki suyun hidrojen gazıyla yer değiştirmesi sonucu hacim değerleri zamanla okunarak takip edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

$NaBH_4$'den H_2 eldesi için; hazırlanan katalizörlerin oranı ve miktarı, süre (5-10-15 dak.) ve sıcaklık (25-35-45-55-65 °C) gibi parametrelerin etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Katalizörlerin literatürdeki bilgilere

göre belirlenen şartlarda üretimi yapılmıştır. Doğal zeolit olan klinoptilolitten D klinoptilolit ve H klinoptilolit katalizörü elde edildi. Üretilen katalizörlerin taşınabilir XRF cihazında alüminyum ve silisyum oranlarına bakıldı. Daha sonra bu katalizörlerin ticari CZA (Cu,Zn,Al) ve HZSM-5 katalizörleri ile 3/1 oranında karışımı yapıldı. Doğal zeolit olan klinoptilolitin karaterizasyon analizine göre SiO_2 miktarı %86.45, Al_2O_3 miktarı %3.77 olduğu görülmüştür. Klinoptilolite SiO_2:Al_2O_3 oranının yükseltilmesi ve doğal zeolitten katyonların uzaklaştırılması için kimyasal işlemler uygulandı. Bunun sonucunda D klinoptilolitin SiO2 miktarının %96.417' e arttığı, Al_2O_3 miktarının %0.14'e düştüğü görülmüştür. Aynı şekilde H klinoptilolitinde SiO_2 miktarının %96.827' e arttığı, Al_2O_3 miktarının %0.21'e düştüğü görülmüştür. Bu şekilde katalizörün aktivitesi arttırılmıştır.

Çalışmalar sonucunda; 3/1 oranında karışımı yapılan ticari katalizörler ve klinoptilolit katalizörlerle gerçekleşen hidroliz olayında NaOH çözeltisi varlığında açığa çıkan hidrojen gazı miktarıen fazla 80-90 ml okunurken; NaOH eklenmeden yapılan hidroliz olayında okunan hidrojen gazı miktarı 160 ml' olarak ölçülmüştür. Ortamda NaOH çözeltisi bulunmaması gaz çıkışını ciddi oranda arttırmıştır.Elde edilen sonuçlar karşılaştırışınca ortamda NaOH çözeltisi varken çıkan hidrojen gazı daha az seviyededir.

Sıcaklığın artması ile hidrojen üretiminde artma gözlemlenmiştir. Ortamda NaOH çözeltisi varken normal koşullarda (25 ^oC) gaz çıkışı gözlemlenmezken NaOH yokken normal koşullarda da gaz çıkışı gözlemlenmiştir. Katalizör miktarı ve sodyum bor hidrür konsantrasyonu değiştirilmeden ortam sıcaklığı arttıkça hidroliz reaksiyonunda açığa çıkan hidrojen gazı miktarı da artmaktadır. Karışımı yapılan ticari katalizörlerin NaBH4 hidrolizinde açığa çıkardığı hidrojen gazı miktarı ile klinoptilolitten üretimi yapılan katalizörlerin hidroliz sonucu açığa çıkardığı hidrojen gazı miktarı birbirine çok yakındır.

Anahtar Kelimeler: NaBH4, H2 Gazı Depolama, Doğal Zeolit, Klinoptilolit

Kaynakça

1. C. Shuai,Johnson Matthey Technology Review, Volume 59, Number 2, April 2015, pp. 123-125(3)

2. M. Kayfeci, A. Keçebaş, M. Bayat, 2019- Hydrogen production, SolarHydrogen Production, Academic Press, Cahpter 3, Pages 45-83

3. URL I, http://www.etimaden.gov.tr/m/page/uretim-dunya-bor-rezervleri, Erişim: 20.03.2017.

4. İnger, E., Özdemir, Z., Yaşar, İ., Tırıs, M., Bahar, T., San, FGB. (2006). Sodyum borhidrür üretimi ve doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili üretimi ve entegrasyonu. Türkiye 10. Enerji Kongresi, 27-30 Kasım, İstanbul.

5. Liu BH, Li Q, 2008. Chemical hydrides: a solution to high capacity hydrogen storage and supply. Int. J Hydrogen Energy, 33: 7385-7391.

6. Biniwale RB, Rayalu S, Devotta S, Ichikawa M, 2008. Chemical hydrides: a solution to high capacity hydrogen storage and supply. Int J Hydrogen Energy, 33: 360-365.

7. Schlesinger HI, Brown HC, Finholt, AE, Gilbreath, JR, Hoekstra, HR, Hyde EK, 1953. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. American Chemical Society Journal, 75: 215-219.

8. Ömer Ödemiş, 2016. Sodyum bor hidrürden hidrojen üretimi için yeni yöntemlerle uygun katalizörlerin üretimi ve geliştirilmesi.

9. Barrer, R.M., Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London and New York, 360 pp. 1982.

10. Yaşar M., Okur.O., Sarıoglan A., Alibeyli R., Behmenyar G., Kiris B., 2017, Doğal Zeolit Katalizör Hazırlanması ve Bu Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Metil Alkolden Dimetil Eter Üretim Yöntemi, Türk Patent ve Marka Kurumu, TP 2017/ 17129

REFRAKTER TUĞLA ÜRETİMİNDE KULLANILAN FENOLİK NOVOLAK REÇİNELERDE KALICI KARBON DEĞERİNİN ARTTIRILMASI

Havva Aslı Kakıcı [1], Nur Sarakurt [2,*] & Özge Aksın Artok [3]

[1] Ar-Ge Çukurova Kimya Endüstrisi A.Ş.
[2] Üretimde Kalite Kontrol Çukurova Kimya End. A.Ş.
[3] Kali Çukurova Kimya End. AŞ.
nursarakurt@hotmail.com

Özet

Çukurova Kimya End. A.Ş. 50 yıla yakın süredir fenolik reçine üreticisidir. Fenolik reçineler novolak ve rezol olmak üzere iki gruba ayrılır. Novolak reçineler; aşındırıcı, keçe, refrakter tuğla, balata ve kompozit sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır.

Refrakter tuğlalar yüksek sıcaklık uygulamalarının yapıldığı sektörlerde kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık fırınları iç kısımlarındaki refrakter tuğla ile korunmaktadır. Refrakter tuğla üretiminde kullanılan zift ve katran gibi geleneksel bağlayıcılar yerine fenolik reçinelerin kullanımı son yıllarda artmıştır. Fenolik reçineler; yüksek karbon verimi, yüksek ıslatıcılık, çevreye duyarlı formülasyon, düşük sıcaklıkta kürleşme ve boyutsal stabilite özellikleri sayesinde refrakter endüstrisinde geleneksel bağlayıcılar yerine tercih edilmeye başlanmıştır. Ekolojik faktörler değerlendirildiğinde düşük monomer içeriğine sahip fenolik reçinelerin zararlılık etkisi daha azdır. Geleneksel bağlayıcıların kullanıldığı refrakter tuğlaların temperlenmesi sırasında mekanik yumuşama ve kalıcı karbon değerinin düşüklüğü sebebiyle kabuk atma gibi yapısal sorunlar meydana gelmektedir. Aynı zamanda zift kullanılan refrakter tuğlaların kalıcı karbon miktarlarının düşük olduğu bilinmektedir. Bu dezavantajlar, fenolik reçinelerin kullanımı ile iyileştirilmiştir.

Yapılan çalışmalarda termal dayanımı ve karbon değeri arttırılmış reçine geliştirilmesi hedeflenmiştir. Kalıcı karbon değerindeki değişimler için mol ve kürleştirme ajanı oranı değiştirilmiştir. Çalışmaların sonucunda tuğlalarda kalıcı karbon değeri geliştirilen fenolik novolak reçine kullanımı ile arttırılmıştır. Çalışmalar, yanma kaybı miktarı, Termogravimetrik Analiz Cihazı, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi ile takip edilmiş ve karşılaştırılmıştır.

Problem Durumu

Refrakter tuğlalar yüksek fırınların iç saçlarını korumak için kullanılan malzemelerdir. Temel olarak kimyasal bileşimlerine ya da şekillerine göre sınıflandırılabilirler. Refrakter malzemelerden beklenen özellikler; yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık, biçimini ve sertliğini koruması, mekanik etkilere veya fiziksel aşınmalara karşı dirençli olmasıdır. Termal şoklara (yani ani ısıtma ve soğutma şoklarına) karşı dirençli olmalı, çatlayıp dökülmemelidir [1-5]. Yüksek sıcaklıkta ve ısı değişimlerinde boyut değişmesi

minimum seviyede kalmalı gibi çok yönlü özelliklere sahip olmalıdır. Genellikle birbirlerine tutunma, yapışma özellikleri olmayan refrakter hammadde karışımları, uygun bir bağlayıcı ile veya birkaç bağlayıcı kombinasyonu ile üretim esnasında veya refrakterlerin kullanımı sırasında yeterli dayanımı sağlayacak şekilde bağlanırlar. Bu malzemelerde katran ve zift, bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Bu bağlayıcılar kullanım sırasında karbonize olurlar. Böylece cürufun nüfuz etmesini ve termal kabuk atma durumunu azaltırlar. Bu yönden MgO-C tuğlaya benzemektedirler fakat oldukça düşük miktarda karbon içerirler. Bu miktar, yapısal kabuk atma problemini kontrol altında tutmak için yetersiz kalmaktadır. Karbon içeren refrakterler düşük termal genleşme ve düşük cüruf geçirgenliği özelliğine sahiptir. Karbon yapıda yüksek korozyon direnci, yüksek termal şok direnci ve yüksek fiziksel darbe direnci sağlar. Fenolik reçine dışındaki bağlayıcılar kullanıldığında, refrakter tuğlanın bağlanma mukavemeti düşük olduğundan verimi daha azdır [11].

Yöntem

Bu çalışma kapsamında, refrakter tuğla sektöründe bağlayıcı olarak kullanılan zift ve katran bağlayıcıların sebep olduğu olumsuz özellikleri iyileştirebilmek adına, kalıcı karbon değeri ve termal dayanımı arttırılmış fenolik toz novolak reçine geliştirilmesi hedeflenmiştir. Çukurova Kimya Endüstrisi A.Ş., bünyesinde bulunan, Kalite Kontrol Birimi ve Ar-Ge Laboratuvarında kullanılan zengin cihaz altyapısı, bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde önemli bir rol oynamıştır. Laboratuvarımızda yer alan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) araştırmanın değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Ayrıca kalıcı karbon değeri analizi için Protherm ECO 1100 kül fırını cihazı da bu çalışma kapsamında kullanılmıştır. Refrakter tuğla üretiminde kullanılan toz novolak reçinelerin pirolizi sonrasında kalıcı karbon değerindeki değişimin incelenmesi için; fenolik toz novolak reçinenin, mol oranı ve reçinede kullanılan kürleştirici ajan oranı değiştirilmiştir. Sentezlenen toz novolak reçinelere; kül fırınında, 900 °C'de 1 gram numune ile kalıcı karbon değeri analizi, Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) ile termal artışa karşı kütle kaybı analizi ve kimyasal yapıdaki değişimleri görebilmek üzere Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) uygulanarak analiz edilmiş ve karşılaştırılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

İnorganik ve organik maddeler refrakterler için bağlayıcı olarak kullanılır. Kullanılan inorganik bağlayıcılar, sodyum fosfat, alümina çimentosu vb.dir. Bunlar, esas olarak karbon içermeyen refrakterler veya şekillendirilmemiş refrakterler için bağlayıcı olarak kullanılır. Kullanılan organik bağlayıcılar melas, polivinil alkol, fenolik reçine, furan reçinesi, zift ve diğerlerini içerir. Kalıcı karbon içeriği yüksek olduğundan, fenolik reçine, furan reçinesi ve zift esas olarak karbon içeren refrakterler için bir bağlayıcı olarak kullanılır [3]. Fenolik reçineler novolak ve rezol reçineleri olarak sınıflandırılmaktadır. Her iki tür de refrakter tuğla üretiminde kullanılabilmektedir. Reçineler, refrakterler için kullanılan metalik oksitlerin tipine veya refrakterlerin üretim sürecine göre seçilir. Bu nedenle, rezol ve toz novolak; rezol ve sıvı novolak; veya rezol reçine kullananlar gibi çeşitli fenolik reçine kombinasyonları kullanılabilir. Fenolik reçinelerin karbon içeren refrakterlerde kullanılmasının en önemli sebeplerinden biri fenolik reçinelerde kalıcı karbon oranının yüksek olmasıdır. Fenolik reçine hem novolak hem de rezol reçinelerini içerir. Hekzametilentetramin genellikle novolak için kürleme

ajanı olarak kullanılır. Hekzametilentetramin miktarı, fenolik reçinenin kalıcı karbon oranını etkiler. Kürleştirici ajan miktarını kürleme, kalıcı karbon ve maliyet ile ilgili olarak uygun bir miktarda dengelemek gerekmektedir [7-9].

Refrakter bağlayıcı olarak fenolik reçine kullanıldığında, kürleme ve ateşleme sırasında uçucu gazlar meydana gelir. Bu nedenle, çevreyi etkileyen bileşenler, esas olarak reçinede bulunan fenol, formaldehit ve kürleştirici ajan reaksiyonundan elde edilen amonyak/aminlerdir. Novolak reçinesinin indirgeyici bir atmosferde kürlenmesi ve karbonize edilmesi sırasında oluşan uçucu gazlar düşünülecek olursa; su, hidrokarbonlar ve reçinenin ayrışmasıyla salınan metan veya fenoller gibi aromatik bileşiklerdir. Karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen gibi gaz halindeki malzemeler, reçinenin karbonizasyonu ile üretilir. Katran, zift bağlayıcı kullanıldığında üretilen kanserojen benzopiren, fenolik reçinenin piroliz içeriğinde gözlenmemektedir [10].

Çalışma kapsamında kalıcı karbon değeri ve termal dayanımı arttırılmış reçine üretimi hedeflenmiştir. Bu amaç kapsamında kalıcı karbon değerindeki değişimin incelenmesi için; mol ve kürleştirici ajan oranı değerleri değiştirilmiştir. Sentezlenen ürünlerin analizleri, yanma kaybı analizi, Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazları ile analiz edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Kürleştirici ajan, mol oranı ve maliyet değerler optimum seviyede dengede tutulmuştur. Sonuçlar değerlendirildiğinde, çalışma sonucunda, kalıcı karbon değerinin % 50 ve üzerinde olduğu beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Fenolik novolak reçine, refrakter tuğla, kalıcı karbon, Termogravimetri, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Kaynakça

[1] Şahin. A., Refrakter ve Endüstri Fırınları Ders Notu, Refrakter Malzemeler, (2017)

[2] Irie S., and Rappolt J., Phenolic Resins: A Century of Progress, 503 – 515, (2010)

[3] C.H. Reisz and S. Susman, Proceedings of the 4th Conference on carbon, 609, (1959)

[4] K. Funabiki, M. Nakamura, and M. Tsuriya, Jounal of Thermosetting Plastics, Japan, 220 –235, (1981)

[5] Carniglia., S.C., Handbook Of Industrial Refractories Technology: Principles, Types, Properties and Applications, (1992)

[6] Schacht., C.A., Refractories Handbook: Carbonaceous Refractories, 201-214, (2004)

[7] Nakamura, M., Tsuriya, M., Phenolic Resin for Refractory Uses, US4422800, (1982)

[8] Çukurova Kimya End. A.Ş., "Refrakter Tuğla Reçineleri", erişim: 24 Nisan 2023, https://www.cukurovakimya.com.tr/tr/urunler/refrakter-recineleri/refrakter-tugla-recineleri

[9] Karabulut C., Pirinç Kabuğunun Pirolizi ve MgO-C Refrakter Tuğlalar İçin Reçine Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, (2021)

[10] Askeland, D. R., Polymers, The Science and Engineering of Materials, 488-548, (1996)

[11] Allen, D.J., Ishida, H., Thermosets: Phenolics, Novolacs, and Benzoxazine, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, 9226 – 9229, (2001)

FOTOKROMİZM ÖZELLİĞİ OLMAYAN REAKTİF SARI RENKLİ BOYALARIN KOMBİNASYON RENKLERDEKİ HASLIKLARININ İNCELENMESİ

Ayşe Betül Akıncı*, Zeynep Nihan Kır & Ayşe Martin

Ar-Ge Eksoy Kimya
betulogul89@gmail.com

Özet

Fotokromizm, bazı boya ya da bileşiklerde görülen, üzerine değişik dalga boylarında ışık düştüğünde değişik renkler alma özelliğidir. UV veya görünür ışığa maruz kaldığında bir maddenin tersinir olarak renk değiştirme özelliğine fotokromizm denilmektedir.

Açık ve orta renklerde kullanılan C.I. Reactive Yellow 145 boyası fotokromizm özelliği çok yüksek olan bir boyadır ve haki, kahverengi ve gri gibi hassas olan renk kombinasyonlarında ton sapmaları oluşturmaktadır. Bu nedenle sarı boyada diğer yüksek haslıklı talep edilmesinin yanında; fotokromizm özelliği olmayan ya da düşük olan reaktif sarı boya ihtiyacı doğmuştur.

Fotokromizm özelliği yüksek sarı boya kullanılan renk kombinasyonlarında ışık, terli ışık ve yapay hava şartları haslığı v.b haslıklarda da daha düşük sonuçlar çıkabilmektedir. Daha da yüksek haslık elde etmek için elde edilecek sarı boyanın hem yüksek ışık ve oksidatif ağartıcı ile yıkama haslığı haslığına sahip olması hem de fotokromizm özelliğinin çok çok düşük olması yani kullanıldığı boyamalarda, boyalı tekstil ürününün, belli bir süre ışık altında kaldıktan ve sonrasında ışık etkisi kalktıktan sonra rengin orijinal rengine dönmesi istenmektedir.

Bu çalışmada fotokromizm özelliği olmayan sarı boya ile yaygın olarak kullanılan C.I. Reactive Yellow 145 boyasının kahverengi ve haki renklerdeki haslıklarının kıyaslanması incelenmiştir.

Problem Durumu

Fotokromizm özellikle haki, kahverengi, gri ve antrasit gibi renk kombinasyonlarında net olarak tespit edilebilmektedir. Bu sebeple, uygun boya tespiti yapıldıktan sonra, belirlen renk kombinasyonlarına göre boyama yapılarak, test metoduna göre testlerinin yapılması gerekmektedir.

Açık ve orta renklerde kullanılan C.I. Reactive Yellow 145 boyası fotokromizm özelliği çok yüksek olan bir boyadır ve haki, kahverengi ve gri gibi hassas olan renk kombinasyonlarında ton sapmaları oluşturmaktadır. Bu nedenle sarı boyada diğer yüksek haslıklı talep edilmesinin yanında; fotokromizm özelliği olmayan ya da düşük olan reaktif sarı boya ihtiyacı doğmuştur.

Fotokromizm özelliği yüksek sarı boya kullanılan renk kombinasyonlarında ışık, terli ışık ve yapay hava şartları haslığı v.b haslıklarda da daha düşük sonuçlar çıkabilmektedir. Daha da yüksek haslık elde etmek

için elde edilecek sarı boyanın hem yüksek ışık ve oksidatif ağartıcı ile yıkama haslığı haslığına sahip olması hem de fotokromizm özelliğinin çok çok düşük olması yani kullanıldığı boyamalarda, boyalı tekstil ürününün, belli bir süre ışık altında kaldıktan ve sonrasında ışık etkisi kalktıktan sonra rengin orijinal rengine dönmesi istenmektedir.

C.I. Reactive Yellow 145 boyası, renk kombinasyonlarında istenen haslık sonuçlarını vermemektedir. Fotokromizm özelliği çok yüksek bir boya olduğundan, gün ışığına belli bir süre maruz kaldığında oda şartlarında tekrar eski rengini alamamaktadır. Fotokromism özelliği yüksek olan sarı boyalar ışık haslıklarını ve yıkama sonrası renk değişimlerini de olumsuz etkilemektedir.

Yöntem

Reaktif Boyama Prosesi

Reaktif boyamada fotokromizm özelliğini test etmek amacıyla öncelikle kahverengi ve haki renk kombinasyonları belirlenerek yüzde yüz dokuma pamuklu kumaşlara reaktif boyama yapılmıştır.

Haki Boyama Reçetesi:

Reçete 1 1 % Yellow 145, 0,3 % Red 194, %1,3 Blue 221

Reçete 2 1 % Yellow FNP, 0,3 % Red 194, %1,3 Blue 221

Kahverengi Boyama Reçetesi:

Reçete 3 1,3 % Yellow 145, 1 % Red 194, %1,6 Blue 221

Reçete 4 1,3 % Yellow FNP, 1 % Red 194, %1,6 Blue 221

Yıkama prosesi adımları; soğuk yıkama, nötralizasyon (50 ºC), sabunlama (90ºC), sıcak yıkama (70ºC), sıcak yıkama (60ºC), soğuk yıkama, kurutma (130ºC) olmak üzere sırası ile gerçekleşmiştir.

Fikse prosesi: Reaktif boyama prosesi tamamlandıktan uygulanan fikse prosesine geçilir. Fikse işlemi adımları sırası ile fikselenecek boyalı kumaş tartımı, g/L fiksatör numunesi, pH 5-5,5 olarak ayarlanır, flotte oranı 1:10 olarak hazırlanır, 50ºC'de 20 dakika ısıl işlem ve soğuk durulamadır.

Haslık Test Standartları

Yıkama haslığı ISO 105 CO6 standardına, Su haslığı Marks & Spencer C6 standart test metoduna, sürtme haslığı Marks & Spencer C8 standart testine, Işık haslığı ISO 105 B02 test standardına ve yapay hava şartlarına karşı renk haslığı ISO 105 B04 test standardına göre yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Geleneksel reaktif sarı renkli boyalarda ağırlıklı olarak fotokromizm özelliği bulunmaktadır. Haki, kahverengi, antrasit ve gri renkleri elde edebilmek için sarı ağırlıklı olarak C.I. Reactive Yellow 145 boyası kullanılmaktadır. C.I. Reactive Yellow 145 boyasının fotokromizm özelliği yüksektir. Bu boya, haki, kahverengi, antrasit ve gri gibi hassas olan renk kombinasyonlarında ton sapmaları oluşturmaktadır. Sarı boyalarda fotokromizm özelliğinin olması, ışık haslıklarını ve oksidatif ağartıcı ile yıkama haslıklarını da olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle fotokromizm özelliği çok düşük olan yeni reaktif sarı boya kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Fotokromizm özelliği olmayan sarı boya ve C.I. Reactive Yellow 145 boyasının kullanıldığı haki ve kahverengi kombinasyonlarının fotokromizm özelliği, ışık haslığı, terli ışık haslığı, yapay hava şartlarına karşı renk haslığı ve oksitadif ağartıcı ile yıkama haslığı testlerine yapılmıştır. Fotokromizm özelliği olmayan sarı boyanın haki ve kahverengi kombinasyonlardaki renk değişimini %60 civarında azaltmaktadır. Işık, terli ışık ve yapay hava şartlarına karşı renk haslıklarını yarım derece kadar iyileştirmektedir. Oksidatif ağartıcı ile yıkama haslığını bir derece iyileştirip deterjanla yıkamalardan sonra kumaş üzerindeki renk değişimini de azaltmaktadır. Fotokromizm özelliği olmayan sarı boyanın kullanıldığı renklerde haslıkların iyileştiği gibi dışarıdaki hava şartlarına maruz kaldıktan sonra; aynı anda gün ışığında uzun süre kalındığında da meydana gelecek solmalara mümkün olduğunca dayanıklı olabilen, ayrıca oksijen ağartmalı deterjanlı yıkamalara dayanıklı, renk değişimi olmayan, istenen standartları karşılayabilecek tekstil ürünleri elde edilebilir. Bu çalışma kapsamında belirlenen boyalarla boyanan haki ve kahverengi kumaşlara fotokromism testi uygulandıktan sonra renk farkları ve renk şiddetleri yani kuvvetleri "Data Color 850 Spektrofotometresi" ile ölçülmüştür. Kumaşların ışık haslığı, terli ışık haslıkları ve yapay hava şartlarına karşı haslıkları "Atlas Işık Haslığı" cihazı ile ölçülmüştür. Mavi yün skala ve gri skala ile renk değişimi değerlendirilmiştir. Oksidatif ağartma ile yıkama sonrası renk değişimleri gri skala ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, günlük yaşamda kullanılan tekstil ürünlerinde, son kullanıcı açısından çok avantaj sağlayacaktır ve kullanıcı rengi bozulmayan, solmayan ve değişmeyen bir ürün kullanmış olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Reaktif boya,fotokromizm,ışık haslığı,renk değişimi

Kaynakça

1. Bozkurt, G., (2007) Fotokromik Bileşiklerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi.

2. Yıldız, E., Bozkurt, G., (2008), Fotokromik Bileşiklerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi.

3. Baker R., Rose H., Aniş, P., (1990), Triazine Azo Dyestuffs, United States of Patent, 2,953,560

4. Lai, B., Hsu, C., Tseng, Y., Huang, H., (2009), Reactive Yellow Dye Composition, Unites States of Patent, 7,540,883

5. Özcan, Y., (1978), Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

6. Yıldız, E., R., Bozok, N., (2008), Synthesis of Compounds Containing Fluorine, Vinylsulfone Groups and Transition Metal Complexes and their Applications to Textiles, E-Journal of Chemistry, 5, 997-1007

7. K. Pandl, M. Patsch, Copper formazon reactive dyes containing monofluorine United States of Patent 5,004, 807

8. Lewıs Davıd Malcolm (Gb) He Dong Weı (Gb) Yousaf Taher Iqbal (Gb) Genaın Gılles Yves Marıe Ferna (Gb), Reactive Dye compounds United States of Patent 6780,943 B1

9. New Reactive dyes containing fluorine substituents www.sciencedirect.com

KATAFOREZ KAPLAMADA KUMLAMA PROSESİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

İpek Şahin

Ar-Ge Koluman Otomotiv A.Ş.
ipek.sahin@koluman.com

Özet

Bu çalışmada ST37 (S235JR) çeliği kullanılarak kataforez kaplama işleminde kullanılan ön yüzey işlemlerinden kumlama prosesinin kaplama üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çelik plakalar kumlanmış ve kumlanmamış olarak aynı ön yüzey işlem prosesleri gerçekleştirilerek çinko fosfat üzerine kataforez kaplama yapılmıştır. Kataforez kaplama öncesi parçanın hazırlanması işlemi, malzemeye bağlı olarak, parçalar birkaç hazırlık aşamasından (kumlama ,yağdan arındırma, durulama, sıyırma, fosfatlama, vb.) geçilir. Bu adım tamamlandıktan sonra, çelik plakalar, % 12,55 katı madde içeren kataforez banyosunda , çelik plakaların katot olduğu koşullarda elektroliz işlemiyle230 V -800 Amper kullanılarak boya banyosundan geçirilir ve katyonik galvanik kaplamayı alınır. İşlemin sonunda parçalar tekrar durulanır ve ardından genellikle 180 ila 200°C arasında polimerize edilerek tortunun sabitlenmesi için fırınlanır. Bu son adım, parça üzerinde inert bir organik tabaka oluşturur. Bu tabakanın kimyasal pasifliği, parçayı korozyona karşı dirençli hale getirir. Kataforez, tamamen otomatik olan ve sürekli negatif elektrik voltajına ve banyonun pozitif elektrik voltajına yüklenmesine dayanan daldırmalı bir kaplama işlemidir. Boya parçacıklarını çekerek ve düzgün bir boya filmi elde ederek üstün sonuçlar ve korozyon koruması sağlar.Yapılan denemeler sonucunda çelik plaka yüzeyindeki aşınmalar ve kataforez kaplama kabiliyeti incelenmiştir. Bu kapsamda, yüzey pürüzlülük testi ve SEM, SEM /EDS, Sem Map analizleri gerçekleştirilmiştir

Problem Durumu

Kaplama işlemi öncesi yapılan yüzey işlem hazırlama basamaklarından kaynaklanan hatalardan dolayı kaplama kalitesinin olumsuz etkileri belirlenmiş ve gözlenmiştir. Kumlama İşlemi, çeliği iyice temizlemek için etkili bir püskürtme yöntemidir ve daha sonraki işlemler için çelik yüzeye uygulanabilir. Kumlama, çelik üzerindeki pası, boyayı veya yağı çıkarmak için çelik veya metalde kum püskürtülen bir işlemdir. Kumlama işlemi çeliğin yüzeyinde istenmeyen oluşumların ne derecede temizlendiğine ve yüzeyin hangi ölçüde aşındırıldığına göre derecelendirilir. Yüzey temizliği yetersiz yapılması durumunda kaplama kabiliyetinde olumsuz etkiler gözlemlenmektedir. Kataforez kaplama öncesi parçanın hazırlanması işlemi, malzemeye bağlı olarak, parçalar birkaç hazırlık aşamasından (kumlama ,yağdan arındırma, durulama, sıyırma, fosfatlama, vb.) geçilir. Bu adım tamamlandıktan sonra, parçalar boya banyosundan geçirilir ve katyonik galvanik kaplamayı alınır. Yüzey hazırlık işlemi adımında yapılan her hata kaplama kabiliyetini ve yüzey kalitesini olumsuz olarak etkiler ve zaman ile korozyon başlangıcına sebep olmaktadır. Bu durumu engellemek ve yüzey kalitesini artırmak için yüzey hazırlık işlemleri ve kaplama işlemlerinin kontrollü ve doğru bir şekilde yapılması gerekmektedir.

Yöntem

Kaplama öncesi yapılan yüzey hazırlık basamakları incelenmiş, çeşitli analizler ile problemler hakkında bilgi sağlanmıştır. Yapılan denemeler sonucunda çelik plaka yüzeyindeki aşınmalar ve kataforez kaplama kabiliyeti incelenmiştir. İşlem akış diyagramı sırasıyla kumlama, ön yüzey işlem ve kaplama şeklinde düzenlenmiştir. Deneyler için 12 adet çelik numunesi sac levha şeklinde gelen bobinden 10*10*5 mm boyutlarında lazer ile kesilerek alınmıştır. İşlem akış diyagramı sırasıyla kumlama, ön yüzey işlem ve kaplama ve kürlenme şeklinde düzenlenmiştir. Hazırlanan plaklardan 6 adeti kumlama işlemine dahil edilerek aşağıda belirtilen yüzey işlem ve kaplama prosesine göre kaplanmıştır.

Kumlama	Yağ Alma	Durulama	Aktivasyon	Çinko-Fosfat Kaplama	Deiyonize Durulama	Kataforez Kaplama	Ultrafiltrasyon Durulama	Kürlenme

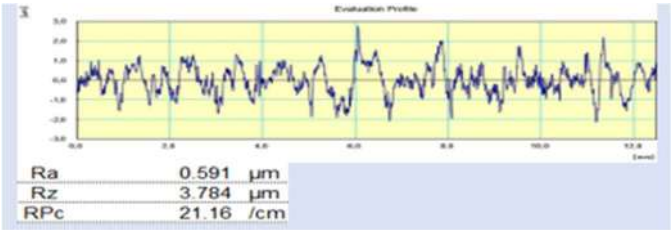
Hazırlanan plaklardan 6 adeti kumlama işlemine dahil edilmeden aşağıda belirtilen yüzey işlem ve kaplama prosesine göre kaplanmıştır.

Yağ Alma	Durulama	Aktivasyon	Çinko-Fosfat Kaplama	Deiyonize Durulama	Kataforez Kaplama	Ultrafiltrasyon Durulama	Kürlenme

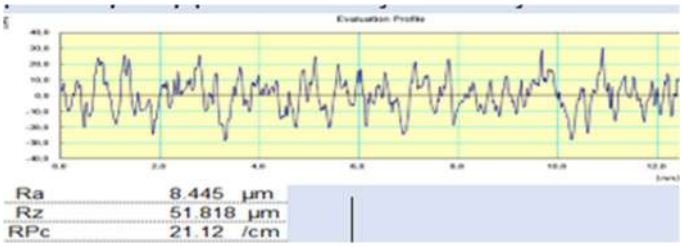
Çalışma sırasında 12 adet farklı ön yüzey işlemleri yapılmış St37 (S235JR) çelik plaka kataforez kaplanmıştır. Kaplaması yapılan çelik plakalar bu kapsamda yüzey pürüzlülük testi ve SEM ,SEM /EDS, Sem Map analizleri gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

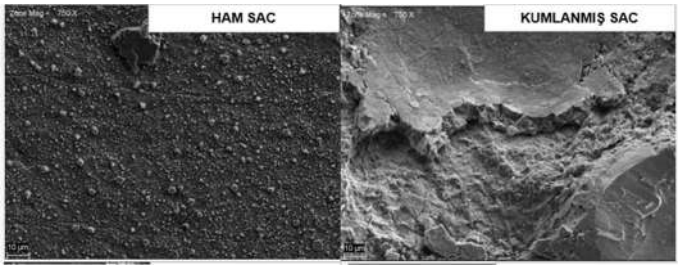
Çalışma sırasında 12 adet farklı ön yüzey işlemleri yapılmış St37 (S235JR) çelik plaka (kumlama işlemi yapılmış ve yapılmamış olarak farklı) kataforez kaplanmıştır. Kumlama işlemine tabi tutulan malzemeye ait yüzey pürüzlülük sonuçları Resim.1 de Kumlama işlemine tabi tutulmayan malzemeye ait yüzey pürüzlülük sonuçları Resim.2 de verilmiştir. Çelik plakaların SEM ve SEM-EDS görüntüleri Resim 3. ve Resim 4 de verilmiştir.



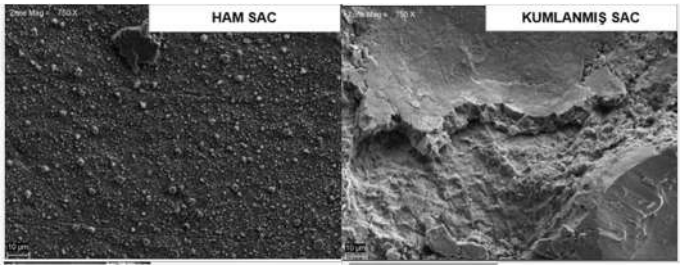
Resim 1. Kumlanmamış Plakaya ait Sonuçlar



Resim 2 Kumlanmış Plakaya ait Sonuçlar

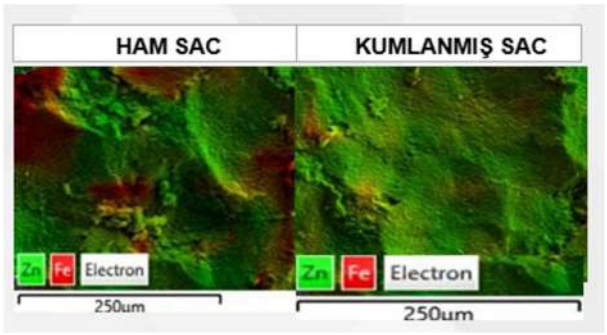


Resim 3 Kumlanmış ve Kumlanmamış Plakalara ait Sem Sonuçları



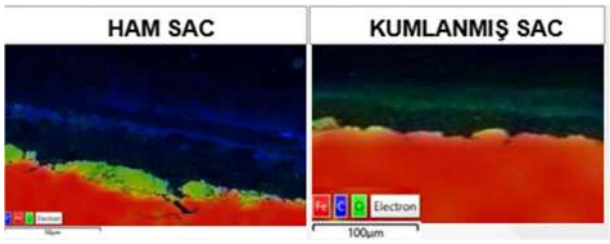
Resim 4. Kumlanmış ve Kumlanmamış Plakalara ait SEM-EDS analizi

Kataforez kaplama parçanın hazırlanması işlemi yapıldıktan sonra, malzemeye parçalar yağlama ve Çinko-Fosfat kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Kumlama prosesinin yüzey Çinko-Fosfat Kaplama etkisini gözlemlemek için çelik plakalara SEM-MAP analizi analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları **Resim.5** de verilmiştir.



Resim 5. Kumlanmış ve Kumlanmamış Plakalara ait SEM-MAP analizi

Çinko-Fosfat kaplama tamamlandıktan sonra, parçalar içerisinde, % 12,55 katı madde içeren emülsiyon (reçine), pigment pasta, solvent, asit ve demineralize sudan oluşan kataforez kaplama tankına daldırılan metal parçalar ve elektrotların bulunduğu bölgeye doğru elektrik akımı verilerek, çelik plakaların katot olduğu koşullarda elektroliz işlemiyle 230 V -800 Amper kullanılarak yapıldı. İşlemin sonunda parçalar tekrar durulanıp ve ardından 185 °C fırında kürlenmiştir. Boya parçacıklarını çekerek ve düzgün bir boya filmi elde ederek üstün sonuçlar ve korozyon koruması sağlanmıştır. Kataforez kaplama işlemi tamamlandıktan sonra yüzeyde oluşan kaplama tabakasını incelemek üzere SEM-EDS analizi yapılmıştır. Çelik plakalara ait SEM-MAP sonuçları **Resim 6 de** verilmiştir.



Resim 6. Kumlanmış ve Kumlanmamış Plakalara ait SEM-MAP analizi

Bu çalışmada ST37 (S235JR) çeliği kullanılarak kataforez kaplama işleminde kullanılan ön yüzey işlemlerinden kumlama prosesinin kaplama üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmalar da kumlama prosesinin yüzey kalitesi üzerindeki etkisi Ra ve Rz değerleri ile yüzeyde kumlama prosesinin olumlu etkisi gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar ile ön yüzey işlem basamağında kullanılan kumlama prosesinin Zn-F kaplama üzerindeki ve Ktl Kaplama üzerindeki olumlu etkisi yüzey pürüzlülük testi, SEM, SEM/EDS, SEM MAP analiz sonuçları ile desteklenmiştir. Kumlama yapılmış yüzeyde Rz değerinin 3,78 µm den 51,81µm artırıldığı ve SEM ve SEM-EDS analiz görüntelerinde yüzeyde bulunan pas ve tufalların kumlanmış yüzeyde uzaklaştığı gözlenmiştir. Zn-F kaplama ve Ktl Kaplamanın daha homojen olduğu yüzey kalitesinin arttığı SEM-MAP analizinde gözlemlenmiştir. Kumlama yapılmış yüzeyde Zn-F kaplama ve Ktl Kaplamanın daha homojen olduğu yüzey kalitesinin arttığı ve oluşan düzgün tanecik yapısının korozyon kabiliyetini artırdığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: St37 çelik, Kataforez, Kumlama, Yüzey hazırlama

Kaynakça

1. Tolga Özçanak Tez (Yüksek Lisans) - Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, / Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı2009. Kataforez kaplama öncesinde, yüzey hazırlama, kurutma ve kaplama proseslerinin incelenmesi

2. S. (2005). Surface Pretreatment By Phosphate Conversion Coatings, İleri Malzeme Bilimi 9(2):130-177

3. Kimya Y.Müh. Vedat BERK (2004). Yüzey işlem teknolojileri Elektrikli Kaplamada izlenen Aşamalar syf:4-6

4. Kılınç, M. (2019). Eskişehir Teknik Üniversitesi / Lisansüstü Eğitim Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı/ Kataforez Kaplama Üzerine Solvent Bazlı ve Su Bazlı Lamelli Kaplama Uygulamaları ile Oluşacak Dubleks Kaplamanın Korozyon ve Ömür Testine Etkisinin İncelenmesi.

5. Ulubayrak, S. (2021). Metal Parçalar Üzerine Fosfat ve Su Bazlı Lamelli Kaplama Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Anadolu Üniversitesi Ortak Programı, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.

6. Kataforez Kaplamalı Çelik Yüzeylere Uygulanan Dubleks Kaplamanın Korozyon Dayanım Performansı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi Muhammed Kılınç1, Levent Akyalçın2* Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Müh. Mim. Fak. Derg. 2022, 30(1), 68-78.

AKIŞKAN TRANSFER SİSTEMLERİNDEKİ EPDM VE TPV HORTUM KIYASLAMASI

Hande Bek

Ar-Ge Ibraş Kauçuk
handebek96@hotmail.com

Özet

Otomotiv sektöründe elektrikleşme, ağırlık azaltma, sürdürülebilirlik, karbon emisyonunu düşürme, mekanik parça maliyetlerinin düşürülüp bunların maliyetlerinin yerine elektronik parçaların geçmesi son on yıldır çok yoğun şekilde gündemde olan trendlerdendir. Bu şekilde ele alındığında termoplastik elastomer (TPV) hortumlar kauçuk hortumlara nazaran yaklaşık %40 oranında daha hafif; tekrar tekrar işlenebildiği için daha sürdürülebilir, karbon ayak izi ve kullanım sırasında daha az karbon salınımına neden olan, maliyet bakımından da daha ucuz bir çözümdür. Bu çalışmada geliştirilmesi planlanan hortumların yüksek performanslı malzemeler ve teknolojiler sınıfında yer alan TPV'nin kullanımıyla otomotiv sektöründe yeni parçaların geliştirilmesi ve üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu üretim sürecinde polimer kompozitler ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesine katkı sağlayarak seri üretime uygun üretim yöntemleri ve buna bağlı olarak ürünün mekanik, termal, kimyasal kararlılık, proses edilebilirliğinin vb. özelliklerinin geliştirilmesiyle TPV hortumlarının üretimi gerçekleşecektir. Bu çalışmanın amacı hedef olarak seçilmiş müşterilerin şartnamelerine ve müşteri beklentilerine uygun, özellikle yeni nesil araçlarda kauçuk (EPDM) hortum yerine ikame edilebilecek TPV malzemeden üretilmiş, takviyeli otomotiv soğutma hortumlarını rekabetçi şartlarda üretimini sağlamaktır. EPDM hortum ve TPV hortum arasındaki kıyaslama yapılarak yeni nesil araçlar için TPV hortum kullanımının araçlar ve sürdürülebilirlik stratejisine etkisinin sonuçları incelenecektir.

Problem Durumu

Otomotiv akışkan sistemlerinde soğutma hatları ele alındığında bu uygulama alanında kullanılan hatların yaklaşık olarak %50-60 lık kısmı kauçuk hortumlardan, %10-20 lik kısmı metal borulardan %20-30 lik kısmı da plastik parça ve borulardan oluşmaktadır. Bunun sebebi içten yanmalı motorlara sahip araçların motordan kaynaklanan vibrasyonun olması ve motordan kaynaklı akışkan ve ortam sıcaklığının yüksek olması kauçuk malzemelerin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. 2000'li yıllardan sonra emisyon şartlarının zorlaşması OEM'ler üzerinde motor küçültme (downsizing) ve ağırlık azaltma yönünde baskı oluşturdu. Bununla birlikte termoplastik malzemelerin daha hafif oldukları için bazı uygulamalarda kauçuk hortumlarla birlikte hibrit olarak kullanılmaya başlandı. 2015 yılından sonra yeni nesil araçların pazara çıkmasıyla artık soğutma sisteminde 90 ^{o}C'nin üzerinde sıcaklık olmadığı ve elektrikli motorlar titreşim oluşturmadıkları için bu alan termoplastik ve termoplastik elastomer (TPV) malzemerin kullanımı için daha elverişli hale gelmiştir. Yapılan kıyaslama çalışmalarında TPV hortumların Tesla ve Volkwagen'nin elektrikli araçlarında Peugeot, Citroen ve Toyota'nın içten yanmalı motorla çalışan bazı araçlarında kullanıldığı görülmüştür. İnternet taramaları ve hammadde tedarikçileri

ile yapılan görüşmelerden elde edilen bilgilere göre global olarak Cooper Standard (ABD), Contitech (Almanya) ve Hutchinson (Fransa) firmalarının TPV hortum ürünlerinin olduğu ve bu konu üzerinde çalıştıkları bilinmektedir. Otomotiv soğutma sistemlerinde büyük oranda kullanılan kauçuk hortumlarla kıyaslandığında, TPV hortumların ağırlık, kapladıkları hacim, maliyet, karbon ayak izi ve karbon emisyonu bakımından pozitif sonuçlar göstermektedir. Bu özellikler bakımından gerek yeni nesil araçlarda gerekse de geleneksel içten yanmalı araçların 110 ºC ve altında çalışan sıcaklıklarda OEM lerin yıkıcı trendler kapsamında karşılaştıkları problemleri çözebilecek fırsatlar ve yenilikler sunmaktadır.

	EPDM Hortum	**TPV Hortum**
Üretim (Şekillendirme)	Vulkanizasyon	Termoform
Kalıplama	İçten Kalıplama	Dıştan Kalıplama
Malzeme	Güçlü Kimyasal Bağ	Zayıf Fiziksel Bağ
Boyutsal Kararlılık	Düşük	Yüksek

Yöntem

TPV hortumu OEM istekleri ve standartlarına göre geliştirmek, bu ürün için gerekli üretim standardını oluşturmak yeni nesil araçlar için önemlidir. Elektrikli araçlara doğru oluşan eğilim ve bununla birlikte sıfır emisyon politikası tüm dünyaya entegre edilmeye çalışılmaktadır. Elektrikli araçlarda var olan menzil sorununa çözüm olarak daha hafif malzemelerin kullanımına yönelim artmıştır. Termoplastik gibi alternatif düşük yoğunluklu malzemelerin kullanımı aracı hafifleterek, aracın performansını ve menzilini arttırmaya, daha fazla kabin içi alan oluşturmasına yardımcı olur. Çevreci olarak sunulan bu araçlar imalat, kullanım ve bunların yanında geri dönüşüm süreçlerindeki yaklaşım ele alındığında TPV hortumların kauçuk hortumlara alternatif oluşturduğunu söylemek mümkündür.

Bu çalışmalar teorik araştırmalar ve prototip üretim sonucunda belirlenen çıktılar değerlendirilmesiyle başlayacaktır. Daha sonra araştırma sonucunda TPV malzemesi için hedeflenen özelliklerin belirlenmesi, hammadde temini ve proses koşullarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu kısımda prosese uygunluk analizi yapılarak şartların firmaya entegrasyonu sağlanacaktır.

EPDM ve TPV hortumun üretimi, üretim prosesindeki farklılıklar, nihai ürünün performansı, nihai ürünün sürdürülebilir özellikleri, nihai ürünlerin araç sistemindeki özelliği ve son kullanıcıdaki etkisi kıyaslanacaktır.

Son olarak EPDM hortum ve TPV hortum kıyaslaması yapılarak sonuçlandırılacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sektörün sürekli iyileşme ve gelişmekte olduğu, bununla birlikte elektrikli araçların hızla yaygınlaşması sebebiyle otomotiv akışkan transfer sistemleri üretiminde alternatif malzemelerin kullanımına yönelim artmaktadır. Termoplastiklerin kauçuğa göre daha düşük yoğunlukta, ekonomik, kolay işlenebilir ve geri dönüşümünün mümkün olması en önemli özelliklerindendir. Köpürtülebilir, yüksek sıcaklık ve yağ

dayanımı, alev geciktiricili ve birçok özel tipleri için geniş ürün yelpazesine sahip oluşu otomotiv sektörü için yenilikçi bir malzeme olarak düşünülmüştür. TÜBİTAK Öncelikli Ar-Ge ve Yenilik Konuları, Otomotiv Alanı, Otomotivde Malzeme Teknolojileri Yüksek Performanslı Malzemeler ve Teknolojileri Öncelikli Ar-Ge ve Yenilik Konusunda "TPE (Termoplastik Elastomer) ve TPV (Termoplastik Vulkanizatlardan) yenilikçi otomotiv parçalarının geliştirilmesi ve üretilmesi" Öncelikli Ürün ve Teknolojiler kapsamında belirtilmiştir. Bu kapsamda çalışmada beklenen çıktılar;

Hem yurt içi hem de yurt dışı pazarlarında yer edinebileceği ön görülmektedir. Tüm bu faktörler göz önüne alındığında, çağrı kapsamında belirtilen 'yeni bir ürün tasarımı ve geliştirilmesi ya da mevcut ürünlerin geliştirilerek, kalitenin artırılması' amaçları ile birebir örtüşmektedir. Yurtiçinde TPV hortum üreticisi bulunmadığı için bu çalışma ile ulusal anlamda bir yetkinlik kazandırılmış olacaktır.

Bu çalışma çıktısı ürünler milli araba projesindeki soğutma sistemi için de kullanılması,

OEM'lerin ömür test isteklerini sağlayabilecek TPV hortumun geliştirilmesi,

Kauçuk hortumlardan daha uzun hortumların üretilmesi,

En düşük maliyetli üretim akışının oluşturulması ve standardize edilmesi -Araçların hafifletilmesine yönelik parça geliştirilmesi,

Geri dönüştürülebilir malzemelerin kullanılması,

Geri dönüştürülebilir malzeme seçimiyle üretim esnasında oluşabilecek atık oranını minimize edilmesi,

Elektrikli araçların performansının iyileştirilmesi sağlanacaktır.

Yeni nesil araçlara hizmet edecek özellikte yeni ürün geliştirme ve bununla birlikte yeni teknoloji yatırımları yapılmaması halinde sektörde fırsat kaybına yol açacak durumlar oluşması kaçınılmazdır.

TPV ve EPDM hortum arasında;

TPV hortumun EPDM'e göre daha kolay proses süreçleri vardır. Proses sürecinde daha az enerji tüketimi sağlanır. Üretim sürecinde daha kısa çevrimleri yapılabilir. %35-40 arasında TPV hortum EPDM hortum göre daha hafiftir. %15-20 arasında TPV hortumun maliyeti daha düşüktür. Şekillendirme (ısıl işlem) proses şartları EPDM hortuma göre daha basınçlandırılmamış bir ortamda gerçekleştirilir. EPDM hortumun vulkanizasyon prosesi otoklavda 180 derece, 8 bar, 13 dakikadır, TPV hortumun ise etüvde 160 derece, 30 dakikadır. Isıl işlem prosesi öncesinde EPDM hortumun iç hali kalıplanırken kaydırıcı kullanılır, TPV hortum kalıplanırken herhangi bir kimyasal kullanımına ihtiyaç yoktur. Termoplastik elastomerler ASTM D1566 standardında 'vulkanize edilmiş geleneksel kauçuk malzemelerin tersine, termoplastik malzemeler gibi işlenebilir ve geri dönüştürülebilir bir grup kauçuk benzeri malzeme' olarak tanımlanan hammaddelerdir. Termoplastik Elastomerler'in işleme süresince kürleme veya vulkanizasyona ihtiyacı yoktur ve enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, termoform ve şişirme ile kalıplama gibi geleneksel termoplastik teknikleri ile işlenebilirler.

Anahtar Kelimeler: TPV, EPDM, hortum, elektrikli araçlar, akışkan transfer sistemi

Kaynakça

Bhattacharya, A. B., Chatterjee, T., Naskar, K. (2020). Automative applications of thermoplastic vulkanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(27), 49181.

Coran, A. Y., & Patel, R. (1980). Rubber-thermoplastic compositions. Part I. EPDM-polypropylene thermoplastic vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, *53*(1), 141-150. Drobny, J. G. (2014). *Handbook of thermoplastic elastomers*. Elsevier.

Lim, J., Park, J. I., Park, J. C., Jo, M. Y., Bae, J. Y., Choi, S. J., & Kim, I. (2017). Revisit of Thermoplastic EPDM/PP Dynamic Vulcanizates. *Elastomers and composites*, *52*(1), 35-47.

Young, R. (2014). Global Developments in TPO/TPE.

https://patents.google.com/patent/US20050170117?oq=US+20050170117A1

https://patents.google.com/patent/EP1090743A2/de?oq=EP1090743A2

https://patents.google.com/patent/US7834115/und

https://patents.google.com/patent/EP3666516A1/de?oq=EP3666516A1

https://www.cooperstandard.com/products/fluid-transfer-systems

https://www.ir.cooperstandard.com/static-files/5f084fc8-432c-403a-abb2-9716d67d49fb

https://www.coperion.com/en/industries/plastics/tpe-thermoplastic-elastomers

https://www.audi-mediacenter.com/en/photos/detail/audi-e-tron-sportback-55-quattro-91139

IPDI PREPOLİMER SENTEZİNDE SERBEST İZOSİYANAT ORANININ DÜŞÜRÜLMESİNE YÖNELİK BOYA VE REÇİNE TASARIMI

Özgür Şen

Polimer Ar-Ge Dyo Boya Fabrikaları A.Ş
ozgur.sen@dyo.com.tr

Özet

Mobilya müşterilerinin izosiyanat türevli bazı pre-polimerleri kullanırken monomerik izosiyanat oranlarının yüksek olması sebebi ile geniz yanmasına sebebiyet vermesinden dolayı gelen talep üzerine proje başlatılmıştır. Müşterilerimizden gelen talep üzerine düşük monomerik izosiyanat yüzdesine sahip pre-polimer geliştirilmiştir.

Projenin Arge faaliyetleri polimer ve mobilya boya ar-ge tarafından ortaklaşa yürütülmüştür. Tasarımsal olarak geliştirilecek IPDI pre-polimer ürünü, IPDI monomeri, uygun fonksiyonalitede polioller ve katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir [1]. Özellikle reaksiyonun sonlarında serbest kalan monomerik izosiyanatların reaksiyonunu tetiklemek ve monomerik izosiyanat oranını düşürmek için mono fonksiyonel alkol kullanılmıştır. Sistemin jelleşmeye gitmemesi açısından reaksiyon sıcaklığı, karıştırıcı devri, azot girişi gibi proses parametreleri ile IPDI /Poliol mol oranları sentezlerde dikkate alınacak hususları oluşturulmuştur [3,6].

Proje sonucunda, mobilya sektöre yönelik müşterilerin beklentilerini karşılayacak şekilde düşük monomerik izosiyanat değerine sahip pre-polimer geliştirilmiştir. Monomerik izosiyanat yüzdesinin düşürülmesi genellikle reaktör prosesine ince film evaporatörü kurularak yapılmaktadır. Projedeki hedef, bu yatırımı kullanmadan alt yapıda bulunan reaktör ile proses koşulları optimizasyonu yapılarak monomerik izosoyonat oranını %1'in altına indirilmiştir. Firmamızda geliştirilen düşük monomerik yapıya sahip IPDI pre-polimer ürünü ithal edilen ürünlerin yerini almıştır.

Problem Durumu

DYO A.Ş bünyesinde bulunan mobilya iş ünitesi müşteri ve pazar odaklı olarak çalışmalarını sürdürmektedir. Türkiye genelinde sektörel olarak 6 ayrı bölge ile dağıtım kanalının yönetimini sağlamaktadır.

Özellikle mobilya sektöründe Dewilux markasının kalitesi ve bilinirliği ile ülkemizde en çok tercih edilen mobilya boyası olma özelliğine sahiptir. "Güvenilir markalarıyla tüketicilerin yaşamına değer katan kaliteli ürün ve hizmetler sunmak" misyonuyla çalışan DYO BOYA, tüketicisi ve müşterisini tüm faaliyetlerinin odağına alarak çalışmalarını sürdürmektedir "Önce Tüketicilerimiz ve Müşterilerimiz", kurumsal değeriyle müşteri memnuniyeti ve müşteriye özel çözüm üretebilme firmamız açısından

oldukça önemli bir durum teşkil etmektedir. İzosiyanat ve türevleri mobilya sektöründeki boya ve vernik uygulamalarında oldukça yaygın kullanılmaktadır. Özellikle izosiyanat pre-polimer tedarikçilerinde serbest monomer oranının yüksek olma olasılığı çalışanların ilk olarak sağlık ve sonrasında çevreye olan olumsuz etkileri nedeni ile istenmemektedir. Bu sebeble, yerli olarak geliştirilen IPDI prepolimer sentezinin insan sağlığı ve çevreye daha duyarlı olması sebebi ile serbest monomer oranının minimum düzeyde tutulması (< %1,0) hedeflenmesine yönelik olarak proje başlatılmıştır. İlave yatırım ihtiyacı olmaksızın, reaktör proses koşullarında yapılan optimizasyon sonucu, monomerik izosiyanat oranını düşürmek ve şirketimize bu yönde yeni bir ürün kazandırmak projemizin başarı kriterini oluşturmuştur. Bununla birlikte geliştirilen ürünün mobilya sektörü dışında genel sanayi gibi sektörlerde alt ürün ya da yardımcı ürün olarakta kullanılabilme potansiyeline yönelik çalışmalar planlarak, ürünün yaygınlaşması sağlanacaktır.

Yöntem

Yapılan literatür araştırması sonucu düşük monomerik izosiyanat içerikli pre-polimer sentez koşulları ve kullanılan yöntemler incelenmiştir. IPDI monomeri sikloalifatik yapıya sahip bir izosiyanat tipidir. Özellikle dış dayanımın istenildiği ve UV dayanımın istenildiği boya ve vernik tiplerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.Geliştirilmesi düşünülen ürün mobilya sektöründe sonkatlarda kullanılacağı için IPDI monomeri bu özelliklerinden dolayı sentezlerde kullanılacaktır. Pre-polimer sentezlerinde kullanılan diğer önemli bir yapı taşıda kullanılan polioller olmaktadır. Polimer kimyasında poliüretan ya da üretan yapısında polimer sentezleri açısından bakıldığında çok farklı yapıda ve tipte poliollerin kullanıldığı görülmektedir [2].

Poliollerin faz hali, kaynama noktası, reaktiviteleri, fonksiyonaliteleri vb. etmenler o hammaddenin kullanımından reaksiyonuna kadar birçok parametreyi etkilemekte ve bunun sonucunda oluşan pre-polimerin nihai özelliklerini değiştirmektedir. Trimetyhol propane (TMP) özelliklerinin pre-polimer ve adduct sentezlerine uygunluğu nedeni ile tercih edilmiştir [6]. IPDI/TMP mol oranları baz alınarak farklı yapıda pre-polimerler sentezlenecek ve oluşan nihai ürünün koku ve monomerik izosiyanat oranları belirlenmiştir. Ayrıca kimyasal metod ile oranın düşürülmesi için mono fonksiyonalitede alkol kullanılmıştır. Projede kapsamında ayrıca sıcaklık, karıştırma hızı, kondenzasyon reaskyionu hızı, azot ortamındaki reaksiyon koşulları gibi proses parametreleri de incelenerek proses optimizasyonuna yönelik olarak değerlendirilmiştir. Polimere ait; %katı madde viskozite, %NCO, FTIR analizleri yapılmıştır [4]. Boya testi olarak uygulamada koku, kuruma, yayılma parlaklık, katı madde(%), uygulama viskozitesi, incelme oranı(%) ve pot-life yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

“Güvenilir markalarıyla tüketicilerin yaşamına değer katan kaliteli ürün ve hizmetler sunmak” misyonuyla çalışan DYO BOYA, tüketicisi ve müşterisini tüm faaliyetlerinin odağına alarak çalışmalarını sürdürmektedir “Önce Tüketicilerimiz ve Müşterilerimiz”, kurumsal değeriyle müşteri memnuniyeti ve müşteriye özel çözüm üretebilme firmamız açısından oldukça önemli bir durum teşkil etmektedir. İzosiyanat ve türevleri mobilya sektöründeki boya ve vernik uygulamalarında oldukça yaygın kullanılmaktadır. Özellikle izosiyanat pre-polimer tedarikçilerinde serbest monomer oranının

yüksek olma olasılığı çalışanların ilk olarak sağlık ve sonrasında çevreye olan olumsuz etkileri nedeni ile istenmemektedir. Bu sebeble, yerli olarak geliştirilen IPDI prepolimer sentezinin insan sağlığı ve çevreye daha duyarlı olması sebebi ile serbest monomer oranının minimum düzeyde tutulması (< %1,0) hedeflenmesine yönelik olarak proje başlatılmıştır [5]. İlave yatırım ihtiyacı olmaksızın, reaktör proses koşullarında yapılan optimizasyon sonucu, monomerik izosiyanat oranını düşürmek ve şirketimize bu yönde yeni bir ürün kazandırmak projemizin başarı kriterini oluşturmuştur. Proje çıktıları ürünler başarılı bir şekilde ticarileşmiştir. Bu ürünlerde serbest monomer oranının minimum düzeyde tutulması (< %1,0) hedefi başarıyla sağlanmıştır. Ayrıca; ilave yatırım ihtiyacı olmaksızın, reaktör proses koşullarında yapılan optimizasyon sonucu, monomerik izosiyanat oranını düşürülerek şirketimize bu yönde yeni bir ürün kazandırılarak ikinci başarı kriterimizde gerçekleşmiştir. Ürünlerin, yurt içi 36, yurt dışı 18 olmak üzere toplam 54 adet müşteride aktif olarak kullanılması yönüyle satışlar gerçekleştirilmiş olup, başarılı bir şekilde ticarileşme elde edilmiştir.

Ayrıca, geliştirilen ürünün mobilya sektörü dışında genel sanayi gibi sektörlerde alt ürün ya da yardımcı ürün olarak da kullanılabilme potansiyeline yönelik olarak, farklı sektörlerdeki kullanımının yaygınlaştıracak çalışmaların planlaması amaçlanmıştır.

Geliştirilen ürün ithal rakip ürünlere göre maliyet avantajına sahip olup, böylelikle yerli pazarda rekabet gücümüzü arttırmıştır. Ekonomimizin en büyük sorunlarından biri olan dış ticaret açığı ile mücadelede ithal ürüne ikame ürünler geliştirerek ithalin önüne geçilmesine yönelik önemli projelerimizden biridir. Ayrıca, serbest IPDI oranının final üründe minimum düzeyde olması ile hem insan sağlığı hem de çevre sürdürülebilirliğe katkı sağlayan önemli projelerimizden birisidir.

Anahtar Kelimeler: Izosiyanatlar, IPDI reaksiyonları, IPDI prepolimer,serbest izosiyanat

Kaynakça

[1] Conner, M., Koch, J., Goddard R. (2005). Low residual monomer IPDI-PPG prepolymer; Publication of Patent US20050154172A1

[2] Gurunathan, T., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2015). Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization. Progress in Organic Coatings, 80, 39–48. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.11.01

[3] Lomölder, R., Plogmann, F., & Speier, P. (1997). Selectivity of isophorone diisocyanate in the urethane reaction influence of temperature, catalysis, and reaction partners. Journal of Coatings Technology, 69(5), 51–57. doi:10.1007/bf02696250

[4] Nair, P. (1996). Polyurethanes For Extreme Temperature Conditions, Polymers & Special Chemicals Divison Vikram Sarabhai Space Centre Trivandrum

[5] Szafran, J., Matusiak, A. (2016). Polyurea coating systems: definition, research, applications. Adjunct Professor, Chair of Reliability of Structures, Department of Structural Mechanics, Faculty of

Civil Engineering, Architecture and Environmental Engineering, Lodz University of Technology, Łódź, POLAND

[6] Zhang et al. (2013). Aliphatic polyurea coating, the method for preparing the same and the use thereof, United states patent application publication, pub. No.: us 2013/0172475a1

HİDROFOBİK AKRİLİK QUARTZENE DİSPERSİYON VE KARAKTERİZASYONU

Beyhan Erdoğan

Polimer Ar-Ge Dyo Boya
beyhan.erdogan@dyo.com.tr

Özet

Aerojeller, çok düşük yoğunluğa, çok düşük ısı iletimine ve düşük dielektrik sabitine sahip olmakla birlikte çok fazla özgül yüzey hacmine sahip olmakla birlikte çok küçük gözenekli üç boyutlu örgü yapılı katı malzemelerdir. Günümüzde aerojeller, termal yalıtım, akustik yalıtım, uzay ve havacılık uygulamaları, katalizör ve katalizör dolguları, yakıt hücreleri, kimyasal sensörler, ilaç salım sistemleri, pencere uygulamaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada aerojel türevi olan, düşük maliyetli silika kaynakları kullanılarak atmosferik basınç-oda sıcaklığında kurutma yöntemiyle endüstriyel boyutta üretilen hidrofobik özellikte olan toz Quartzenenin akrilik bağlayıcı içerisinde dispersiyonuna yönelik çalışmalar yapılmıştır. Çalışmanın ilk adımında, emülsiye polimerizasyonu ile Tg değeri 4 °C olan ve düşük viskosite değerine sahip (<500 cps) saf akrilik bağlayıcınn sentezi çalışılmıştır. Sentez kapsamında, monomer tipi ve kompozisyonu, yüzey aktif madde tipi ve oranı deneysel parametre olarak seçilerek parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon sonucu elde edilen akrilik bağlayıcı ikinci aşama olan dispersiyon elde edime aşamasında kullanılmıştır. İkinci aşamada, hidrofobik özellikte olan toz Quartzenenin akrilik bağlayıcı içerisinde farklı oranlarda (%3,%5,%10)kullanılmasına yönelik çalışmalar tamamlanmıştır. Elde edilen dispersiyonların stabilite takipleri yapılarak, herhangibir çökme/ayrışma durumuna göre değrlendirmeleri yapılmıştır. Stabilitesi uygun bulunan dispersiyonun karakterizasyonuna yönelik olarak SEM, Tg, MFFT ve EDS analizleri yapılmıştır.

Problem Durumu

Tekniğin bilinen durumunda aerojel üretimi genellikle sol-jel prosesi ve arkasından gelen kurutma adımı ile gerçekleştirilmektedir. Bu çok adımlı üretim prosesi; sol-jel karışımının hazırlanması, jelin olgunlaştırılması ve jelin kurutulması adımlarını içerir. Süper kritik kurutma işlemi basınçlı bir kapta 7 MPa ya da 70 bar civarı yüksek basınçta gerçekleştirilen bir kurutma işlem olduğu için seri üretime uygun bir yöntem değildir ve yüksek ekipman maliyeti sebebiyle tercih edilmemektedir. Diğer kurutma yöntemi olan ortam sıcaklığında kurutmadır. Bu yöntemde, yüzey gerilimi ve kapiler etkilerden dolayı por yapılarında oluşabilecek büzülme ve çatlakların oluşumunun önüne geçmek için, kurutma işleminden önce solvent değişim yöntemi ya da alkil, aril gibi grupları içeren yapılarla organik modifikasyon yöntemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu proje kapsamında çalışılan aerojel türevi olan Quartzene yukarıda bahsedilen dezavantajları ortadan kaldırmak amacı ile düşük maliyetli silika kaynakları kullanılarak atmosferik basınç-oda sıcaklığında kurutma yöntemiyle endüstriyel boyutta

üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Quartzene sentezinde oluşan tüm atıkların geri dönüştürülmesiyle çevre dostu bir üretim gerçekleştirilmiştir.

Hidrofobik özellikte olan toz Quartzenenin akrilik bağlayıcı içerisinde dispersiyonuna yönelik çalışmalarda en önemli kriter toz Quartzenenin akrilk bağlayıcı içeresinde homojen olarak dispers edilmesidir. Bu aşamada homojen bir dispersiyon elde edilmesine yönelik optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Proje çıktıları olan akrilik bağlayıcı ve Hidrofobik Akrilik Quartzene Dispersiyonu DYO ürün gamına yeni bir ürün elde edilmesine yönelik olarak çalışılmıştır. Projemiz, kurumsal seviyede belirlenen "İnovasyon ve Dijitalleşme" başlığında "Yeni ürünler geliştirmek" strateji ile uyumludur.

Yöntem

Projenin Ar-Ge sürecinde kullanılacak yöntemlerdeki ilk adım, akrilik bağlayıcıların emülsiyon polimerizasyonunun yöntemiyle üretimi ve karakterizasyonuna yönelik çalışmaları içermektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda, monomer tipi ve kompozisyonu, yüzey aktif madde tipi ve oranı deneysel parametre olarak seçilerek parametrelerin optimizasyonuna yönelik çalışmalar yapılmıştır. Tg değeri 4 °C olan ve düşük viskosite değerine sahip (<500 cps) saf akrilik bağlayıcının sentezine yönelik çalışmalar tamamlanmıştır. Polimerizasyonda, reaktör, su ve nonyonik yüzey aktif madde çözeltisiyle hazırlanmıştır. Reaktör çözeltisi 80 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Emülsiyon kısmı, monomerle, su ve anyonik yüzey aktif maddelerin karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. 80 C'de ilk katalizör ilavesi yapılarak, sıcaklığın yükselmesi beklenmiştir. Sonrasında emülsiyon fazının katalizör çözeltisi varlığında 85-88 °C aralığında 2 saatte dengeli ekleme yapılarak polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen akrilik bağlayıcının içerisine hidrofobik Quartzene numunelerinin homojen ve stabil dispersiyonlarının elde edilmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmada Tg 4 °C olan akrilik emülsiyona %10 Z1H1 kodlu hidrofobik toz Quartzene ilave edildikten sonra, dispersiyon önce 250 rpm 35 dk, sonra 500 rpm 15 dk, daha sonrasında 850 rpm 5 dk karıştırılmıştır. Sonrasında % 10 Butil glikol ilavesi yapılıp 250 rpm 15 dk karıştırılmıştır. Stabilite takipleri yapılarak, herhangibir çökme/ayrışma gözlenmemiştir. Dispersiyonun karakterizasyona yönelik çalışmalarda SEM, Tg, MFFT ve EDS analizleri yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Tg değeri 4°C olan ve düşük viskosite değerine sahip (<500 cps) saf akrilik bağlayıcının sentezine yönelik çalışmalar tamamlanmıştır. Sonrasında, Tg 4 °C olan akrilik emülsiyona %10 Z1H1 kodlu hidrofobik toz Quartzene ilave edilerek Hidrofobik Akrilik Quartzene Dispersiyonu hazırlanmıştır. Dispersiyon önce 250 rpm 35 dk, sonra 500 rpm 15 dk, daha sonrasında 850 rpm 5 dk karıştırılmıştır. Sonrasında % 10 Butil glikol ilavesi yapılıp 250 rpm 15 dk karıştırılmıştır. Stabilite takipleri yapılarak, herhangibir çökme/ayrışma gözlenmemiştir. Dispersiyonun karakterizasyona yönelik çalışmalarda SEM, Tg, MFFT ve EDS analizleri yapılmıştır.

Dispersiyonda kullanılan akrilik bağlayıcının Tg değeri 4 °C MFFT değeri 2 °C olarak ölçülmüştür. SEM sonuçlarına göre, akrilik emülsiye polimerlerine benzer yapıda morfolojik görüntüler elde edilmiştir. Ayrıca, bağlayıcının üç bölgeden elementel analizine yönelik incelemeler yapılarak, EDS analizleri yapılmıştır. EDS analizine göre, reçineler karbon (C) 65.6 % ve oksijen (O) 34.4 % içeriğinden oluşmaktadır. Bağlayıcnın termal iletkenlik değerlerine IMS Polymers de hizmet alımı yapılarak bakılmıştır. Bağlayıcının termal iletkenlik değeri 0.12 W/mK aralığında olup, literatürdeki akrilik emülsiye bağlayıcıların termal iletkenlik değerlerine benzer bulunmuştur.

Tg 4 °C bağlayıcısıyla hazırlanan 10% Z1H1 kodlu hidrofobik toz Quartzene ilavesiyle hazırlanan dispersiyonun karakterizasyonuna yönelik sonuçlar verilmiştir. Dispersiyonun Tg değerinin-10.57 C kadar düştüğü gözlenmiştir. SEM sonuçlarına göre, Z1H1 kodlu hidrofobik toz Quartzene bağlayıcı içerisinde görülmüştür. Ayrıca, dispersiyonlar için üç bölgeden elementel analize yönelik incelemeler yapılarak, EDS analizleri yapılmıştır. EDS analizine göre, reçineler karbon (C) ve oksijen (O) içeriğinden oluşurken, dispersiyonlarda karbon (C), oksijen (O) ve silikon (Si) içeriği tespit edilmiştir. Dispersiyondaki 10-11% Si oranı, Z1H1 kodlu hidrofobik toz Quartzene reçine içerisinde başarı bir şekilde dağılım gösterdiğinin bir kanıtıdır.

Anahtar Kelimeler: Aerojel, Dispersiyon, Hidrofobik Quartzene, Akrilik emülsiyon

Kaynakça

1. Jyoti L. Gurav, In-Keun Jung, Hyung-Ho Park, Eul Son Kang, and Digambar Y. Nadargi, "Silica Aerogel: Synthesis and Applications", Journal of Nanomaterials, Volume 2010, Article ID 409310, 11 pages
2. Guoyou Wu , Yuxi Yu, Xuan Cheng , Ying Zhang "Preparation and surface modification mechanism of silica aerogels via ambient pressure drying", Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 308–314
3. Müge Sarı Yılmaz, Özgül Dere Özdemir, Nevin Karamahmut Mermer, Mehmet B. Pişkin "The Effect of Acid Concentration on the Synthesis of Hydrophobic Silica Based Aerogels", CBÜ Fen Bil. Dergi., Cilt 11, Sayı 3, 405- 408"
4. Alain C. Pierre, Gerard M. Pajonk "Chemistry of Aerogels and Their Applications", Chem. Rev. 2002, 102, 4243-4265
5. Catalina N. Cheaburu-Yilmaz, Cigdem Kilicarislan Ozkan, Onur Yilmaz, "Synthesis and Application of Reactive Acrylic Latexes: Effect of Particle Morphology" Polymers 2022, 14, 2187
6. Douglas Stuart Willian Dargan, Durham, England, "Preparation of aqueous emulsions of acrylic monomers" Patented Apr. 23, 1974

YENİ NESİL SMC/BMC POLYESTER TASARIMI

Kadri Uzun

Polimer Ar-Ge Dyo Boya
kadri.uzun@dyo.com.tr

Özet

SMC takviye malzemesi olarak kırpılmış cam elyaf ile dolgu malzemesi içeren bir reçinenin SMC makinasında birleştirilmesi ile oluşan pestil biçiminde malzemedir. Kalıp sıcaklığı 120-170°C arasındadır [7]. Kalıplama süresi ve kalıplama basıncı; parçanın büyüklüğü, kalınlığı ve SMC tipine bağlı olarak değişmektedir. SMC hazır kalıplama bileşiminin, çelik, alüminyum ve diğer çinko metal döküm gibi malzemelere göre toplam maliyet/performans getirisinde sağladığı avantajlar, tasarımcılar ve mühendisler tarafından sıkça ifade edilmektedir. Tek bir kalıpta birçok parça birleştirilebilir. SMC ürünler hafiftir ve yüksek sertlik ve dayanım özelliklerine sahiptir. SMC kalıplama, metal kalıplamada gereken birden fazla ekipmanın aksine tek bir ekipman ile işlenebildiğinden, genellikle metal kalıplama prosesinden daha ucuzdur. Ayrıca SMC kalıplama ekipmanının yapımı da daha kısa sürede gerçekleşir. Tüm bu avantajların toplamı SMC kompozit ürünlerini özellikle otomobil üreticileri için cazip hale getirmektedir. Günümüzün otomobil pazarlarında firmalar, seri üretim ve daha hızlı tasarım/üretim programları ile otomobil ve kamyon modellerinde ekonomik farklılıklar yaratacak yollar aramaktadır. SMC bu avantajlara bağlı olarak etkileyici bir performans geliştirmektedir. Proje sonucunda, SMC sektörüne yönelik müşterilerin beklentilerini karşılayacak şekilde mekanik mukavemeti olan, process koşullarına uygun doymamış polyester tasarımı elde edilmesi amaçlanmıştır [1].

Problem Durumu

DYO A.Ş bünyesinde bulunan polyester iş ünitesi müşteri ve pazar odaklı olarak çalışmalarını sürdürmektedir. Özellikle polyester sektöründe Dewilux markasının kalitesi ve bilinirliği ile ülkemizde en çok tercih edilen polyester reçinesi olma özelliğine sahiptir. “Güvenilir markalarıyla tüketicilerin yaşamına değer katan kaliteli ürün ve hizmetler sunmak” misyonuyla çalışan DYO BOYA, tüketicisi ve müşterisini tüm faaliyetlerinin odağına alarak çalışmalarını sürdürmektedir “Önce Tüketicilerimiz ve Müşterilerimiz”, kurumsal değeriyle müşteri memnuniyeti ve müşteriye özel çözüm üretebilme firmamız açısından oldukça önemli bir durum teşkil etmektedir. SMC/ BMC hazır kalıplama sistemi gün geçtikçe kullanımı yaygınlaşmıştır. Her üretime olduğu gibi SMC/ BMC kalıplamasına özel polyester reçine tasarımı gerekmektedir. Ürün gamımızda yer almayan teknolojik olarak yenilikçi bir ürüne ihtiyaç duyulmasından dolayı projenin başlatılmasına karar verilmiştir. Projemizin en güçlü yönü, kurumsal seviyede belirlene birden fazla stratejik hedefle uyumlu olmasıdır. Proje çıktıları; yeni ürün olmalarının yanında dış tedarikte bağımlılığı ortadan kaldırması ile değer yaratarak karlılık, verimlilik, inovasyon, pazar payı arttırmak kapsamlarında katkı sağlanacaktır.

Yöntem

Literatür araştırmalarına göre SMC/ BMC üretim parametreleri incelenip, bu sayede yapılan doymamış polyester reçinelerinin hangi koşullara uygun olması gerektiği göz önüne alınarak tasarım düşünüldü. Projede kapsamında sıcaklık, karıştırma hızı, kondenzasyon reaksiyon hızı, azot ortamındaki reaksiyon koşulları gibi proses parametreleri proses optimizasyonuna yönelik olarak değerlendirilebileceği düşünüldü [2]. Diğer bir yandan, müşteri şartlarını karşılayacak ürüne yönelik teknik bilgiler ve performans verileri dökümantasyonlarının bulunması araştırma yöntemlerimizden birisidir. Pazar verileri de dikkate alınarak iyi mekanik özellikte, kimyasal direnci yüksek uygun doymamış polyesterler sentezlenecek ve sentezlenen polyesterlerin testleri yapılacaktır. Sentezlenen ürünün karakterizasyonunda polimerin yapısal analizi (FTIR), viskozite ölçümleri (MT-TSM-14 standartlarına uygun olarak yapılacaktır.), katı madde tayini (MT-TSM-12 standardına uygun olarak yapılacaktır.), asit değeri tayini (MT-TSM-01 standardına uygun olarak yapılacaktır.), donma değeri tayini (MT-TSM-121 standardına uygun olarak yapılacaktır.), moleküler ağırlık tayini(GPC), mekanik testler; çekme dayanımı (ISO 527-2 standardına uygun olarak yapılacaktır.) , çekme modülü(ISO 527-2 standardına uygun olarak yapılacaktır.), yüzde uzama(ISO 527-2 standardına uygun olarak yapılacaktır.), eğilme dayanımı (ISO 178 standardına uygun olarak yapılacaktır.), eğilme modülü (ISO 178 standardına uygun olarak yapılacaktır.standardına uygun olarak yapılacaktır.) gibi analiz yöntemlerinden yararlanılacaktır [7].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

"Güvenilir markalarıyla tüketicilerin yaşamına değer katan kaliteli ürün ve hizmetler sunmak" misyonuyla çalışan DYO BOYA, tüketicisi ve müşterisini tüm faaliyetlerinin odağına alarak çalışmalarını sürdürmektedir "Önce Tüketicilerimiz ve Müşterilerimiz", kurumsal değeriyle müşteri memnuniyeti ve müşteriye özel çözüm üretebilme firmamız açısından oldukça önemli bir durum teşkil etmektedir. "Karlılık ve Verimlilik" başlığında süreçlerde verimliliği artırmak "İnovasyon ve Dijitalleşme" başlığında yeni ürünler geliştirmek, "Pazar Payını arttırmak" başlığında ithal rakip ürünlere göre maliyet avantajı sağlayan çalışmalar, ithal ürünler yerine ikame ürünler elde etmek beklenmektedir. SMC/ BMC hazır kalıplama bileşiminin, çelik, alüminyum ve diğer çinko metal döküm gibi malzemelere göre toplam maliyet/performans avantajı, ürünlerin hafif oluşu ve yüksek sertlik ve dayanım özelliklerine sahip olması getirisinde sağladığı avantajlardan dolayı SMC/BMC doymamış polyesterler özellikle otomotiv sektöründe kullanılmakla beraber diğer sektörlerde de tercih edilmektedir.

Tasarlanılan polyesterin dolgu kaldırma kapasitesinin yüksek, darbeye karşı dayanıklı, mekanik mukavemeti yüksek, kimyasala dayanıklı olması beklenmektedir. Başka önemli noktada ise SMC ve BMC'nin üretim uygulamaları farklıdır. İkisinin ortak noktası hazırlanılan ürünün sıcak pres ile şekillendirilmesi daha doğrusu kürlenmesidir. SMS için sheet oluşturulacağı zaman farklı bir üretim süreci, BMC'de hamur yapılacağı zaman farklı üretim süreci gerçekleşmektedir. Tasarlanan doymamış polyesterin her iki üretimde de uygulanabilecek olması beklenmektedir [6].

Ayrıca, geliştirilen ürünün otomotiv sektörü dışında genel sanayi gibi sektörlerde ana ürün olarakta kullanılabilme potansiyeline yönelik olarak, farklı sektörlerdeki kullanımının yaygınlaştıracak çalışmaların planlaması amaçlanmıştır. Geliştirilen ürün ithal rakip ürünlere göre maliyet avantajına sahip olup, böylelikle yerli pazarda rekabet gücümüzü arttırmıştır. Ekonomimizin en büyük sorunlarından biri olan dış ticaret açığı ile mücadelede ithal ürüne ikame ürünler geliştirerek ithalin önüne geçilmesine yönelik önemli projelerimizden biridir. Bunun yanında 10 adet farklı müşteride aktif olarak kullanılması yönüyle satışlar gerçekleştirebilecek olup, başarılı bir şekilde ticarileşme elde edilmesi beklenmektedir [7].

Sonuçlar yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) 113°C (ISO 75 A), çekme dayanımı 52 MPa (ISO 527), çekme modülü 3,52 GPa (ISO 527), yüzde uzama 2,1% (ISO 178), eğilme dayanımı 129 MPa (ISO 178) ve eğilme modülü 5,40 GPa (ISO 178) olması beklenmektedir [2].

Anahtar Kelimeler: Doymamış polyester, SMC

Kaynakça

1. A. Frodet; and P. Arland; “Unsaturated Polyesters”; Comprehensive Polymer Science; Pargamon Press, New York, Ch. 19, 331; 1989.
2. B. Das, H.S. Loveless, and S.J. Morris, Effects of Structural Resins and Chopped Fiber Lengths on the Mechanical and Surface Properties of SMC Composites, 36th Annual Conference of the Reinforced Plastics Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, 1981
3. E.N. Doyle, The Development and Use of Polyester Products, McGraw-Hill, 1969, p 258
4. H.S. Kliger and E.R. Barker, A Comparative Study of the Corrosion Resistance of Carbon and Glass Fibers, 39th Annual Conference of the Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, 1984
5. H.V. Boenig, Unsaturated Polyesters: Structure and Properties, Elsevier, 1964
6. M. Grayson and D. Eckroth, Ed., Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol 18, John Wiley & Sons, 1982, p 57
7. P.K. Mallick, Fatigue Characteristics of High Glass Content SMC Materials, 37th Annual Technical Conference, Society of Plastics Engineers, 1979, p 589

TEREFTALİK ASİTLİ REÇİNE TASARIMI

Emine Tila Çeçen

Polyester Ar-Ge Dyo Boya Fabrikaları
tila.cecen@dyo.com.tr

Özet

Doymamış polyester, polihidrik alkol ile polibazik asitin polikondenzasyon reaksiyonu sonucu birden fazla ester bağının bir araya gelmesiyle oluşan üründür. Bu ürünün mekanik mukavemetinin yüksek olması, korozyon direncinin olması, çeliğe göre çok daha hafif olması polyester ürünlerinin günden güne kullanımının artmasını sağlayan avantajlarından bazılarıdır. Mimarlar, inşaatçılar, mühendisler ve tasarımcılar, çeşitli uygulamalarda polyester reçinesinin hafif, hava koşullarına dayanıklılık avantajından yararlanmaktadır.

Altyapı uygulamaları, inşaat sektörü, otomotiv endüstrisi, tekstil, marin, havacılık ve rüzgâr enerjisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Polyester reçineler genel anlamda; CTP boru, akrilik küvet, mutfak tezgâhı, kompoze taş, düğme, modüler kabin, deniz araçları ve otomotiv parçaları gibi çok çeşitli ürünlerin imalatında kullanılırlar.

Reçine tasarımında kullanılan bileşenlerin hangi durumlarda kullanıldığı önemlidir. Genellikle isoftalik asit doymamış polyester tasarımında kullanılır. Bunun yanında maaliyet olarak daha uygun olması için ftalik anhidrit kullanılmaktadır ancak son ürünün mekanik mukavemeti, korozyon direnci isoftalik asitli doymamış polyester reçineden daha düşük kalmaktadır. Bu projenin amacı, isoftalik asitli doymamış polyester gibi mekanik mukavemeti yüksek korozyon direnci yüksek bir reçine yapmak diğer bir yandan isoftalik asitli polyester reçineden daha düşük maaliyetle elde edebileceğimiz bir polyester üretmektir. Bunu da isoftalik asitin izomeri tereftalik asit ile elde edebileceğimizi hedefliyoruz.

Problem Durumu

DYO A.Ş bünyesinde bulunan polyester iş ünitesi müşteri ve pazar odaklı olarak çalışmalarını sürdürmektedir. Özellikle polyester sektöründe Dewilux markasının kalitesi ve bilinirliği ile ülkemizde en çok tercih edilen polyester reçinesi olma özelliğine sahiptir. “Güvenilir markalarıyla tüketicilerin yaşamına değer katan kaliteli ürün ve hizmetler sunmak” misyonuyla çalışan DYO BOYA, tüketicisi ve müşterisini tüm faaliyetlerinin odağına alarak çalışmalarını sürdürmektedir “Önce Tüketicilerimiz ve Müşterilerimiz”, kurumsal değeriyle müşteri memnuniyeti ve müşteriye özel çözüm üretebilme firmamız açısından oldukça önemli bir durum teşkil etmektedir. Ürün gamımızda yer almayan teknolojik olarak yenilikçi bir ürüne ihtiyaç duyulmasından dolayı projenin başlatılmasına karar verilmiştir. Projemizin en güçlü yönü, kurumsal seviyede belirlene birden fazla stratejik hedefle uyumlu olmasıdır. Projemizde tereftalik asit kullanarak oluşturulan doymamış polyester reçinemizin genellikle çatı levhası polyesteri için kullanılan isoftalik asitten daha düşük maaliyetli olmasıyla beraber “Karlılık ve Verimlilik” başlığında süreçlerde verimliliği arttırmak, ayrıca üretilen tereftalik asitli doymamış

polyester ile "İnovasyon ve Dijitalleşme" başlığında yeni ürünler geliştirmek stratejik hedeflerimize katkı sağlayacak durumdadır.

Yöntem

Literatür araştırmalarına göre tereftalik asitli doymamış polyesterlerin kullanım alanlarına göre üretim parametreleri incelenip, bu sayede yapılan doymamış polyester reçinelerinin hangi koşullara uygun olması gerektiği göz önüne alınarak tasarım düşünüldü. Projede kapsamında sıcaklık, karıştırma hızı, kondenzasyon reaksiyon hızı, azot ortamındaki reaksiyon koşulları gibi proses parametreleri proses optimizasyonuna yönelik olarak değerlendirilebileceği düşünüldü. Diğer bir yandan, müşteri şartlarını karşılayacak ürüne yönelik teknik bilgiler ve performans verileri dökümantasyonlarının bulunması araştırma yöntemlerimizden birisidir. Pazar verileri de dikkate alınarak iyi mekanik özellikte, kimyasal direnci yüksek uygun doymamış polyesterler sentezlenecek ve sentezlenen polyesterlerin testleri yapılacaktır. Sentezlenen ürünün karakterizasyonunda polimerin yapısal analizi (FTIR), viskozite ölçümleri (MT-TSM-14 standartlarına uygun olarak yapılacaktır.), katı madde tayini (MT-TSM-12 standardına uygun olarak yapılacaktır.), asit değeri tayini (MT-TSM-01 standardına uygun olarak yapılacaktır.), donma değeri tayini (MT-TSM-121 standardına uygun olarak yapılacaktır.), moleküler ağırlık tayini(GPC), mekanik testler; çekme dayanımı (ISO 527-2 standardına uygun olarak yapılacaktır.) , çekme modülü(ISO 527-2 standardına uygun olarak yapılacaktır.), yüzde uzama(ISO 527-2 standardına uygun olarak yapılacaktır.), eğilme dayanımı (ISO 178 standardına uygun olarak yapılacaktır.), eğilme modülü (ISO 178 standardına uygun olarak yapılacaktır.standardına uygun olarak yapılacaktır.) gibi analiz yöntemlerinden yararlanılacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

"Güvenilir markalarıyla tüketicilerin yaşamına değer katan kaliteli ürün ve hizmetler sunmak" misyonuyla çalışan DYO BOYA, tüketicisi ve müşterisini tüm faaliyetlerinin odağına alarak çalışmalarını sürdürmektedir "Önce Tüketicilerimiz ve Müşterilerimiz", kurumsal değeriyle müşteri memnuniyeti ve müşteriye özel çözüm üretebilme firmamız açısından oldukça önemli bir durum teşkil etmektedir. "Karlılık ve Verimlilik" başlığında süreçlerde verimliliği artırmak, "İnovasyon ve Dijitalleşme" başlığında yeni ürünler geliştirmek beklenmektedir.

Tasarlanılan tereftalik asitli doymamış polyester reçinenin isoftalik asitli reçine gibi korozyon direnci, ısı direnci, ışık direnci, kimyasal direnci yüksek aynı zamanda mekanik mukavemeti yüksek olması beklenmektedir. Tasarlanan tereftalik asitli doymamış polyester ile maliyetin düşürülmesi ayrıca beklenen başka bir hedeftir. İlk genel amaçlı çatı levhası polyesterimizi sürekli çekme hat ile kullanan müşterilerimizde kullanılması planlanmaktadır. Onların hatları göz önüne alınarak yapılan tasarımda hat süresince jelleşme ve kürlenme sürelerinin hatta uygun gelmesi beklenmektedir.

İlave yatırım ihtiyacı olmaksızın şirketimize yeni bir ürün kazandırmak projemizin başarı kriterini oluşturmuştur. Ayrıca, geliştirilen ürünün çatı levha sektörü dışında genel sanayi gibi sektörlerde ana ürün olarak da kullanılabilme potansiyeline yönelik olarak, farklı sektörlerdeki kullanımının yaygınlaştıracak çalışmaların planlaması amaçlanmıştır. Sürekli çekme üretim süreci dışında el

yatırması, filament sarma ve pultrüzyon gibi farklı proseslerde kullanabileceği öngörülerek tereftalikli polyester reçine tasarımının bu üretimlere de uygun olması beklenmektedir.

Geliştirilen ürün ithal rakip ürünlere göre maliyet avantajına sahip olup, böylelikle yerli pazarda rekabet gücümüzü arttırmıştır. Ekonomimizin en büyük sorunlarından biri olan dış ticaret açığı ile mücadelede ithal ürüne ikame ürünler geliştirerek ithalin önüne geçilmesine yönelik önemli projelerimizden biridir. Bunun yanında farklı müşterilerimizde aktif olarak kullanılması yönüyle satışlar gerçekleştirebilecek olup, başarılı bir şekilde ticarileşme elde edilmesi beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Doymamış polyester, Tereftalik asit

Kaynakça

A. Frodet; and P. Arland; “Unsaturated Polyesters”; Comprehensive Polymer Science; Pargamon Press, New York, Ch. 19, 331; (1989).

Birley, A. W., Dawkins, J. V., Kyriacos, D., & Bunn, A. Unsaturated polyesters based on terephthalic acid: 4. Sequence distribution of crosslinks in styrene cured resins. Polymer, 22(6), 812–817. doi:10.1016/0032-3861(81)90021-5 (1981)

Bjorksten Research Laboratories. Polyesters and their Applications, Reinhold Publishing Corp., New York (1956).

E.N. Doyle, The Development and Use of Polyester Products, McGraw-Hill, 1969, p 258.

G. Lubin, Handbook of Composites, Van Nostrand Reinhold, New York (1982).

H.S. Kliger and E.R. Barker, A Comparative Study of the Corrosion Resistance of Carbon and Glass Fibers, 39th Annual Conference of the Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, 1984.

H.V. Boenig, Unsaturated Polyesters: Structure and Properties, Elsevier, 1964.

Learmonth, G. S. and Pritchard G. Br. Polym. J. 1969, 1, 88.

M. Grayson and D. Eckroth, Ed., Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol 18, John Wiley & Sons, 1982, p 57.

Parkyn B.. Lamb, F. and Clifton, B. V. "Polyesters: Unsaturated Polyesters and Polyester Plasticisers', lliffe, London, vol. 2, 1967.

YÜKSEK SICAKLIKTA BARİYER ÖZELLİKLİ İNORGANİK KAPLAMA TASARIMI

Buse Ceylan

Sanayi Boyaları Ar-Ge Mühendisi Dyo Boya
buse.ceylan@dyo.com.tr

Özet

Metal-silikatlar, silis kumu ile alkali metal bileşiklerinin uygun şartlarda tepkimeleri sonucu oluşan bileşiklerdir. Silikat reçineleri kaplama-boya bağlayıcısı olarak kullanılan inorganik bağlayıcı tipleridir. Endüstriyel kullanımlardan dolayı havaya salınan uçucu organik bileşikler gün geçtikçe çevreyi daha fazla kirletir hale gelmektedir. Silikat esaslı kaplamalar, su ile incelebilmesi sebebi ile çevre dostu bir ürün olarak tercih edilir. Bu özelliği sayesinde uluslararası mevzuatların getirdiği kısıtlamaları aşabilmek için eşsiz bir ürün olarak öne çıkmaktadır (1).

Silikat reçinelerin diğer önemli bir özelliği de inorganik yapılarından dolayı yüksek ısıya dayanabilmeleridir. Bu özellik kullanılarak hazırlanacak boya ve kaplama ürünleri ısıya karşı dayanım ve koruma sağlayabilmektedir (2).

Endüstride ve günlük yaşamda çokça kullanılmaya başlanılan çelik yapıların ısı karşısında hasassiyeti vardır. Çelik konstrüksiyonlar 540 °C' den itibaren taşıma özelliklerini kaybederek yapısal bozulmaya uğradıkları bilinmektedir (3).

Bu projede hedeflenen, çelik yapıların yüksek ısıya maruz kaldığı durumda, mümkün olan en uzun süre boyunca yapısını korumaya yardımcı olmak üzere pasif yangın koruyucu kaplama geliştirmektir.

Problem Durumu

Ürün su ile incelebilen özellikte olacağı için su ile uyumlu hammaddeler seçilmiştir. Formül yapısının özelliklerini (stabilite, viskozite, akışkanlık, uygulanabilirlik vb.) desteklemek amacı ile minimum miktarlarda çeşitli organik bağlayıcılardan destek sağlanmıştır.

Ürünün ısıya dayanımını desteklemek amacı ile ısı iletim değerleri düşük olan inorganik dolgular da seçilmiştir (3).

Ürünün çok bileşenli olması planlanmıştır. Doğal mikronize inorganik dolguları içeren bir bileşen ve silikat çözelti karışımlarını içeren diğer bir bileşenden oluşacaktır (4).

Birinci bileşen karıştırma ve ezme prosesleri ile, ikinci bileşen sadece karıştırma prosesi ile hazırlanmıştır.

Seçilen inorganik dolgular farklı ısı iletkenliklerine sahiptir. Formül çalışmaları sırasında en düşük iletkenlik seviyesini sağlamak üzere değişik oranlarda dolgu karışımları test edilmiştir (5,6).

Yapılan karıştırma ve ezme işlemi de cowles tipi bir karıştırıcı ile yapılmıştır.

Ezme prosesi: Süre 20 dakika,

Devir hızı: 600-800 devir/dakika

Ezme işlemi tamamlandıktan sonra, viskozite ve pH kontrolü yapılarak ihtiyaç olan su ve pH ayarlayıcı katkılar eklenmiştir. Ürünün kutu içi pH değeri 10-12 aralığı olarak belirlenmiştir. Viskozite değeri 110-130 KU olarak belirlenmiştir.

Uygulamadan önce ürünün stabilitesini kontrol etmek üzere hızlandırılmış depolama kararlılığı testleri yapılmıştır. 45°C ortamda 10 gün ve 52°C'de 7 gün takip edilerek ölçülmüştür.

İkinci komponent olarak silikat solüsyonlarının farklı oranlarda karışımları hazırlanarak stabiliteleri oda sıcaklığında takip edilmiştir.

Stabil olduğu görülen formülasyon ile uygulama yapmak üzere silikat karışımları solüsyonu ile karıştırılarak test panelleri hazırlanmıştır.

Uygulama işlemi; laboratuvar çalışmaları için havalı boya tabancası kullanılmıştır.

Yöntem

Araştıma süreci üç aşamada yürütülecektir.

1. Literatür araştırması
2. Formül çalışmaları
3. Doğrulama çalışmaları ve saha denemeleri

Araştırma süreci tamamlandıktan sonra büyük miktarlarda üretilebilirlik ve seri üretim adaptasyonu sağlanacaktır.

1. Literatür araştırmaları

Bu projenin amacı, su bazlı silikat reçine solüsyonlarını kullanarak çıplak alev karşısında ısı kalkanı özelliği sağlayan antikorozif boya yapımını içermektedir. Projede, sürekli yüksek ısıya maruz kalan çelik yüzeylerin ısı iletkenliğini minimum seviyeye düşürmek amaçlanmıştır. İnorganik silikat boya kaplamaları çelik yüzeye nüfuz etmektedir ve çeliklerle kimyasal olarak (Silisleşme) bağ yapmaktadır (7).

Ürünün çok bileşenli olması planlanmıştır. Doğal mikronize inorganik dolguları içeren bir bileşen ve silikat çözelti karışımlarını içeren diğer bir bileşenden oluşacaktır.

2. Formül çalışmaları sürecinde aşağıdaki yöntemler sırasıyla uygulanmıştır;

- Başlangıç formülasyonu belirleme
- Ön Karıştırma
- Ezme
- Alt İlaveler; viskozite, yoğunluk, pH, akma, katı madde özelliklerinin ölçülerek ayarlanması.
- Doğrulama Testleri; akma testi, kuru film kalınlığı ölçümü, ısıya dayanım, ısı geçirme oranı.

3. Doğrulama çalışmaları ve saha denemeleri;

Formül çalışmaları tamamlandıktan sonra doğrulama çalışmalarına ve saha denemelerine başlanacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Laboratuvarda çalışmaları devam formüllerin fiziki özellikleri (yoğunluk, viskozite, akma, kuruma) ölçülerek kayıt altına alınmıştır.

Akma özelliği, hedeflenen maksimum 1500 mikron kuru film kalınlığının üzerinde olan formüller ile elde edilen kuru filmler üzerinde ısı dayanım ve geçirim testleri yapılmıştır. Doğrudan alev kaynağı ile test edilmiştir. Alev kaynağı olarak butan-propan gaz karışımı kullanılmaktadır.5 mm çelik yüzeye uygulanmış kaplama filmleri üzerine doğrudan alev teması sağlanarak,10 dk boyunca ısı değişimi ölçülmüştür.

Sıcaklık testinde kaplamaların belirli bir noktası 950°C sıcaklığa maruz bırakılmıştır teste tabi tutulan panelin arkasından lazer termometre yardımı ile ölçüm alınmıştır. Test sonucunda paneller stabilite takibi için gözlem altına alınmıştır. Ayrıca yüksek ısı ile kaplama filmlerinin deformansyonları izlenmiştir. Sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Formül No	Viskozite KU	Katı madde %	Yoğunluk gr/ml	Akma Değeri µ	Alev Kaynağı Sıcaklık, ˚C	Panelin arka yüzü Sıcaklık, ˚C	Isıya maruz kalan kaplama filminin durumu
F1	135	59,5	1,25	1550	950	730	Kalkma
F2	128	61,3	1,26	1600	950	710	Çatlama
F3	138	60,2	1,25	1500	950	680	Kabarma
F4	123	59,6	1,27	1500	950	762	Dökülme
F5	133	61,1	1,25	1570	950	769	Uygun
F6	135	60,5	1,24	1610	950	720	Uygun
F7	121	60,8	1,26	1540	950	605	Dökülme,çatlama
F8	139	59,8	1,25	1580	950	690	Kabarma
F9	132	61,2	1,27	1600	950	-	Çalışma iptal
F10	128	61,7	1,28	1590	950	545	Dökülme

Geliştirilen Yüksek Sıcaklıkta Bariyer Özellikli İnorganik Kaplama Tasarımı, yangın esnasında çelik konstrüksüyonun ısısını 540 ℃'nin altında tutması hedeflenmektedir. Çelik yüzeye uygulanacak olan 1,0 - 1,5 mm kalınlığındaki kaplamanın;

a) 1100 ℃'nin altındaki çıplak alevden etkilenmemesi,çatlamaması,dökülmemesi,kırılmaması,ön görülmektedir .

b) En az %65 ısı önleme özelliğine sahip olması,

Bu projede hedeflenen,çelik yapıların yüksek ısıya maruz kaldığı durumda, mümkün olan en uzun süre boyunca yapısını korumaya yardımcı olmak üzere pasif yangın koruyucu kaplama geliştirmektir.

c) Zorlu iklim koşullarına (aşırı sıcak, aşırı soğuk, aşırı nemli, korozif ortam koşulları), dayanıklılık göstermesi hedeflenmektedir (8).

d) Endüstriyel kullanımlardan dolayı havaya salınan uçucu organik bileşikler gün geçtikçe çevreyi daha fazla kirletir hale gelmektedir (9).Silikat esaslı kaplamalar, su ile incelebilmesi sebebi ile çevre dostu bir ürün olarak tercih edilir. Bu özelliği sayesinde uluslararası mevzuatların getirdiği kısıtlamaları aşabilmek için eşsiz bir ürün olarak öne çıkmaktadır (10).

e) Tasarımı yapılan inorganik silikat kaplamanın, uygulaması yapıldıktan sonra dokunma kurumasının 5-6 gün içerisinde tamamlanması beklenmektedir. Fakat formül reçetesinde kullanılan alkali silikatlar havadaki karbondioksit ve nem ile, alt tabakanın bileşenler ile ve formülasyondaki bileşenler ile kürlenme reaksiyonu göstermektedir. Buna bağlı olarak uygulama yapıldıktan sonraki ilk 6 ay kürlenme reaksiyonu devam edecektir (11).

Anahtar Kelimeler: Silikat, ısıya dayanıklı, kaplama

Kaynakça

1. Water-based silica coatings: An environmentally friendly process on an industrial scale of single-layer anti-reflective coatings for large substrates
2. Binder compositions based on alkali metal silicate solutions, 4512808 - 6013937 - USPTO Application Apr 17, 1984 - Publication Apr 23, 1985, Wolfgang Pesch - Gunter Beer
3. What Is Lithium Silicate, Bisley InternationalMarch 17, 2021 FAQs
4. What is the difference between acrylic and mineral based silicate masonry paint?, 10th May 2019,
5. Method of Coating and Protecting Coal Tip Burner With Colloidal Silica Based High Temperature and Abrasion Resistant Putty, Jayesh P. ShahKedar DeshmukhNippon Ghosh
6. Inorganic Zinc Coatings: History, Chemistry, Properties, Applications and Alternatives, Rob Francis
7. Anti-corrosion Coating Composition, US4219358A, Toshiharu HayashiKenji Kurosawa
8. Silicate Paints, Corrosionpedia

9. Environmentally Preferred Coatings for Steel / NASA Corrosion Technology Laboratory (CTL) & NASA Technology Evaluation for Environmental Risk Mitigation (TEERM), 2016 Internatıonal Workshop On Envıronment And Alternatıve Energy October 20, 2016
10. Waterborne Silicate Coatings: The Ultimate Eco-friendly Coating, November 30, 2018 by Ron Lewarchik
11. Waterborne silicate coatings,Ken Marx

SPC(STONE PLASTİC COMPOSİTE) PARKELER İÇİN GELİŞTİRİLMİŞ ÇİZİLME DİRENCİ YÜKSEK UV KÜRLENMELİ PARKE VERNİĞİ

Seda Ziğen

Ar-Ge Dyo Boya
seda.zigen@dyo.com.tr

Özet

SPC(Stone Plastic Composite) kompozit teknolojisi ile üretilen yeni nesil sudan etkilenmeyen parkeler, çizilmelere, sıvı dökülmelerine ve güneşin zararlarına karşı koruma sağlayan özel katmanlar da dahil olmak üzere toplam 5 mm kalınlığında beş adet katmandan oluşur.SPC zemin kaplama geleneksel ahşap veya laminattan daha esnek ve sağlam olmasıyla bilinir. Klasik parkeden ayıran özellikleri; suya, basınca ve UV gün ışığına dayanaklıdır.

UV kürlenmeli boya /vernik sistemleri, ultraviyole ışık kaynağı altında çok kısa sürelerde(3-5 saniyede) kürlenerek hazır hale gelir. UV sistemler %100 katılı, solvent bazlı ya da su bazlı yapısında olabilir. UV sistemler, roller(silindir), sprey, perde ve vakum gibi farklı sistemlerle uygulanabilir. UV sistemler, yüksek hat hızına uygun, düşük VOC olmaları sebebiyle çevre ve kullanıcı dostu olup düşük enerji tüketimi olan sistemlerdir. Çok kısa sürede kürlendikleri için istifleme kolaylığı ve depolama alanından tasarruf edilmesini sağlar. Düşük uygulama miktarlarında dahi(10-15g/m²) yüksek performans sağlayan sistemlerdir. Bu çalışmada %100 katılı UV kör mat vernik tasarlanmıştır. Yüksek çizilme ve kimyasal direnç için yüksek fonksiyonlu oligomer ve monomerler seçilmiş olup, tek sistem fotobaşlatıcı kullanılarak belirli özelliklerdeki matlaştırıcı ve katkı malzemeleri ile ürün çalışılmıştır.

Problem Durumu

Ev içi kullanımının yanı sıra ticari alanlarda (hastane, okul, ofis, otel, vb.)da kullanımı yoğun olan parkelerin çizilmelere, aşınmalara ve kimyasallara karşı direncinin yüksek olması gerekmektedir. Ayrıca, güneş ışınlarına da maruziyet olma durumlarına karşı UV direncinin yüksek olması beklenir. Bu özellikleri en iyi sağlayacak sistemler UV sistemlerdir. UV sistemlerin yüksek bant hızında ve düşük gramajlarda yüksek performans vermeleri sebebiyle piyasada SPC parke üreticileri silindir makinaları ile uygulanan %100 katılı UV ürünleri tercih etmektedir.

SPC parke üreticileri tarafından genellikle kör mat seviyesinde parlaklıklar tercih edilir. Bu da glossmetre ile 60°de ölçüm alındığında 4-8 gloss aralığında parlaklık değerlerine karşılık gelir. %100 katılı UV sistemler, solvent içermediğinden ve proses olarak UV ışık altında saniyeler içerisinde kürlenme gerçekleştiğinden dolayı kürlenme esnasında filmde büzüşme çok az oranda(%5-10) gerçekleşir. Bu yüzden %100 katılı UV sistemlerde istenilen matlığı sağlamak oldukça güçtür. Doğru hammaddeleri seçmek ve doğru oranlarda uygun proseste ürünü hazırlamak önemlidir.

UV boya/vernik sistemleri genel olarak 4 bileşenden oluşur: Oligomer(reçine), monomerler, fotobaşlatıcılar ve katkı maddeleri. İstenilen bant hızlarına, kürlenme koşullarına, nihai ürün performanslarına göre hammadde seçimleri yapılır. Sistemin nihai istenilen özelliklerin büyük kısmı oligomer yapısından gelir. Bu proje kapsamında yüksek çizilme direnci, sararma ve kimyasal direnç için yüksek fonksiyonlu oligomer tercih edilmiştir. Monomer olarak da en az 3 fonksiyonel gruba sahip yapıda seçilmiştir. Matlaştırıcı ajanlar olarak silika kullanılmıştır. Sistemin viskozitesini optimum düzeyde arttırarak düşük matlığı elde edecek şekilde formülüze etmek için silika seçimi önemlidir. Silika tercihinde silika partikülünün gözenek hacmi, yağ absorpsiyonu, yüzey alanı ve tanecik boyutu önemli faktörlerdendir. UV sisteme istenilen mekanik özellikleri vermek için katkı maddeleri kullanılmıştır.

Yöntem

Projenin Ar-ge sürecinde kullanılacak yöntemlerdeki ilk adım, müşteri hattı ziyaret edilerek hat parametreleri ve müşteri beklentileri ile ilgili bilgi alınmıştır. Sonrasında teknik literaütr taranıp hammadde firmaları ile görüşülerek teknik bilgi alınmıştır. Hammadde önerileri alındıktan sonra projeye başlamak için uygun hammaddeler seçilmiştir. İlk aşamada farklı kimyasal yapıdaki oligomerler ile diğer değişkenler (monomer, fotobaşlatıcılar, katkı maddeleri) aynı tutularak oligomer olarak kimyasal yapısı en uygun olan seçilmiştir. Matlaştırıcı olarak 1.2 ve 1.8 gözenek hacimli 2 ayrı hammadde kullanılmıştır. Bunun sebebi farklı gözenek yapısındaki matlaştırıcıların matlaştırma efektlerinin ve viskoziteye etkilerinin farklı olmasıdır. Islatıcı, köpük kesici vb. katkı maddeleri de denenerek sistem için en uygun olanlar belirlenmiştir. Proses adımları da çalışılarak karıştırıcı hızları ve süreleri belirlenmiştir.

SPC parke üzerinde nihai performansı test etmek için yapılan testler; çizilme direnç testi, kimyasal direnç testi, termal stabilite testi, UV yaşlandırma testidir. Ayrıca glossmetre ile parlaklık bakılmaktadır. Çizilme testi Erichsen Scratch Tester 413 cihazı ile TS EN 14565 standardına göre yapılır. Kimyasal direnç testinde asetik asit, sitrik asit, sodyum karbonat, etil alkol, kırmızı şarap, beyaz şarap, saf su, aseton, mürekkep, amonyak, hidrojen peroksit, okzalik asit ve çamaşır suyu kimyasalları kullanılarak EN ISO 26987 standardına göre yapılır. Termal stabilite testi EN ISO 23999 standardına göre parkeler 80°C etüvde 6 saat bekletilir ve sonrasında kalınlık ölçümleri yapılarak parkenin kıvrılma durumuna bakılır. UV yaşlandırma testi ise QUV cihazında ASTM G154 standardına göre yapılmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

SPC parke üzerinde çalışılacak ürün için uygun oligomer, monomer, katkı maddeleri ve matlaştırıcılar ile formül çalışması tamamlanıp formül belirlendikten sonra Ar-ge'de yapılan ön testler sonucunda hazırlanan ürünlerin müşteri hattında denemeleri yapılmıştır. Müşteri hattını simüle edebilmek laboratuvar koşullarında oldukça zordur. Müşterinin kullandığı lambanın gücü-tipi-sayısı, bant hızı, uygulama koşulları, flash-off tüneli gibi parametreler doğrudan nihai performansı etkiler. Lambaların berlirli bir kullanım süresi vardır. UV lamba ölçer cihazı ile müşterinin lambalarının yaptığı ışımanın şiddetini mJ/cm2 olarak ölçmek gerekmektedir. UV lamba, fotobaşlatıcının absorbe ettiği spektral alanda UV enerjisi yaymalıdır. Buna göre doğru fotobaşlatıcı seçilmelidir. Müşteri hattındaki

uygulamaya göre fotobaşlatıcı müdahalesi yapılabilir. Ancak, kürlenme kontrol edilmeli ve bunun sonucunda fazla fotobaşlatıcı girilirse kırılganlık artabilecektir.

Hatta ürün bağlandıktan sonra ilk etapta akışkanlık takibi yapılmıştır. Silindir makinasından ürün geçerken viskozite almaması ve akışkanlığının stabil olması önemlidir. Hat hızı 20 m/dk olup, uygulanan gramaj 10-12 g/m²'dir. Müşteri hattında yapılan testler nihai istenilen performansı karşılamaktadır.SPC parke üzerinde nihai performansı test etmek için yapılan testler; çizilme direnç testi, kimyasal direnç testi, termal stabilite testi, UV yaşlandırma testidir. Ayrıca glossmetre ile parlaklık bakılmaktadır. Çizilme direnç testi EN 14565 standardına göre 9 N değerindedir. Asetik asit, sitrik asit, sodyum karbonat, etil alkol, kırmızı şarap, beyaz şarap, saf su, aseton, mürekkep, amonyak, hidrojen peroksit, okzalik asit ve çamaşır suyu ile yapılan kimyasal direnç testinde tüm kimyasallar ile iyi sonuç vermektedir. Termal stabilite testinde EN ISO 23999 standardına göre en/boy ortalama ölçümde ≤ 0.25 koşulunu sağlamaktadır. Parlaklık olarak istenilen değer olan 60°de 4-8 gloss koşulunu sağlamaktadır. UV yaşlandırma testinde cihazda bulunan 340 nm dalga boylu UV lamba altında 8 saat UV ışık, 4 saat nem çevrim olarak müşteri tarafından yöntem ASTM G154 standardına göre belirlenmiştir. Buna göre UV yaşlandırma test sonrası Δb ve ΔE sonuçları değerlendirilmiştir. Ayrıca SPC parke yüzeyinde çatlama olup olmadığı kontrol edilir.

Anahtar Kelimeler: SPC, parke, çizilme direnci, UV, parke verniği

Kaynakça

1. UV Coatings Basics,Recent Developments and New Applications, Reinhold Schwalm
2. Study of UV Curing in the Wood Industry, Haider Osama Al-Mahdi
3. Photoinitiator Basic Chemistry, Youyuan Wu IGM Resins USA Inc
4. UV curable urethane acrylate coatings formulation:experimental design approach, Ghodsieh Mashouf, Morteza Ebrahimi, Saeed Bastani, 25 February 2014
5. UV curable hard coatings on plastics,S.Sepeur,N.Kunze,B.Werner,H.Schmidt,2 September 1999
6. Research progress of UV-curable polyurethane acrylate-based hardening coatings, Junchao Fu, Li Wang,Haojie Yu,Muhamad Haroon, Fazal Haq,Wenlei Shi,Bin Wu,Libo Wang, 25 February 2019
7. UV Curing for Wood Applications, Radtech Report, May/June 1999
8. Ultraviolet(UV) Curable Inks and Coatings Thesis, Degree Programme in Environmental Engineering, Ann-Sofie Johansson
9. Advanced UV finishing for panels and floorings , Journal of Furniture Design & Manufacturing Asia(FDM), Aug 1997
10. Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings ,Ink & Paints VOLUME IV,Wiley/SITA Publication C. Lowe, G. Webster, S. Kessel, I. McDonald and G. Rayner, 1997
11. Effect of Preweathering .Surface roughness, and wood species on the performance on paint and stain by R. Sam William C. Feist USDA Forest Service Journal of Coatings Technology Vol.66,No828,Jan 1994.

MİKROEMÜLSİYON YÖNTEMİ İLE NANE YAĞI İÇEREN MİKROKAPSÜLLERİN ÜRETİMİ VE FARKLI APLİKASYON YÖNTEMLERİ KULLANILARAK TEKSTİL ÜRÜNLERİNE AKTARILMASI

Perinur Koptur Tasan [1,*], Necip Atar [2] & Mustafa Çörekcioğlu [3]

[1] Tekstil Teknolojisi Ozanteks Tekstil San. ve Tic. A.Ş.
[2] Kimya Mühendisliği Pamukkale Üniversitesi
[3] Endüstri Mühendisliği Ozanteks Tekstil San. ve Tic. A.Ş.
perinur.koptur@ozanteks.com.tr

Özet

Son yıllarda, kullanıcıların konfor ve güvenliğini olumlu yönde etkileyen fonksiyonel özellikli ve katma değeri yüksek tekstil ürünlerine olan ilgi artmaktadır. Tekstil üreticileri, ürünlerini belirli ve özel işlevlerle farklılaştırmaya çalışmaktadırlar. Mikrokapsüllerin aplike edilmesi ile üretilen hoş kokulu tekstil ürünleri de bunlara birer örnektir. Mikrokapsülleme tekniklerinin tekstillere uzun ömürlü özellikler ve katma değer sağladığı bilinmektedir. Mikrokapsülasyon yönteminin kullanılması ile koku özelliğinin tekstil ürünleri üzerinde daha kalıcı olması sağlanmaktadır (Çimen 2007).

Uçucu yağlar, güçlü bir koku ile karakterize edilen aromatik bitkilerden oluşturulan doğal karmaşık yapılı bileşiklerdir (Goto 1993). Bu çalışmada çekirdek malzeme olarak doğal nane yağı içeren mikrokapsüllerin mikroemilsüyon yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin laboratuvar şartlarında emdirme ve çektirme yöntemlerinin kullanılması ile tekstil ürünlerine aplike edilmesi sağlanmıştır. Kullanılan aplikasyon yönteminin mikrokapsüllerin tekstil ürünlerine bağlanması üzerine etkisi gerekli analizler ile araştırılmıştır. Parçacık boyut analizi ile mikrokapsüllerin karakterizasyonu incelenmiştir. Mikrokapsüllerin tekstil ürünlerine bağlanmaları SEM ve FTIR analizleri yardımı ile test edilmiştir. Analizler sonucunda, nane yağı içeren mikrokapsüllerin iki farklı aplikasyon yönteminde de tekstil ürünlerine aktarılmasının başarılı ile gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Problem Durumu

Günümüzde tüketiciler, tekstil ürünlerinden temel özelliklerinin yanında sağlık ve güzelliği koruması, yaşam kalitesini arttırması, doğal olması gibi ekstra fonksiyonlara da sahip olmasını, tüm bunları gerçekleştirirken, insana ve çevreye zarar vermemesini beklemektedir. Ayrıca küreselleşen dünya pazarında artan rekabet, tekstil sektörünü katma değeri yüksek fonksiyonel ürünlerin üretimine zorlamaktadır (Aydın 2011).

Tekstil materyallerine fonksiyonellik lif üretiminde yapılabildiği gibi çoğunlukla da bitim işlemleri ile kazandırılmaktadır. Mikrokapsülasyon teknolojisi tekstillerin fonksiyonelleştirilmesinde kullanılan teknolojilerden birisidir. Mikrokapsülasyon teknolojisinden yararlanılarak farklı bileşenler ihtiva eden

mikrokapsüllerin üretimi ve tekstil materyallerine aplikasyonu ile farklı fonksiyonel özelliklerde tekstillerin üretimi mümkündür. Farklı tür maddeler farklı pek çok amaç için mikrokapsüllenebilmektedir. Koku maddesinin mikrokapsüllenmesindeki amaç onu uygun olmayan çevre koşullarına karşı korumak, kontrollü ve yavaş salınımını sağlamaktır (Eyüpoğlu 2018). Koku maddeleri uçucu özelliklerinden dolayı tekstil materyaline direkt olarak aplike edilememektedir. Bu maddeler ısı, nem ve diğer dış etkenler nedeniyle buharlaşarak uzaklaşmalarını önlemek, kokunun uzun süre kullanılması ve yavaş salınımı amacıyla polimerik duvar materyali içerisine kapsüllenmektedirler (Öge 2017). Aromatik mikrokapsül içeren tekstil ürünleri giysi, ev tekstilleri vb. ürünlerde aromaterapi özellikleri nedeniyle ilgi görmektedirler.

Yöntem

Mikrokapsül üretimi için mikroemülsiyon yöntemi kullanılmıştır. Mikrokapsül üretiminin ilk aşamasında, kapsüllenecek çekirdek maddenin su fazını oluşturan polimer çözeltisi içinde emülsiyonlaştırılması sağlanmıştır. Arap zamkı çözeltisi içinde kapsüllenecek nane yağı, bir emülsiyonlaştırıcı (Triton X 100) varlığında yağ damlaları halinde dağıtılarak su içinde yağ emülsiyonu elde edilmiştir. Emülsiyon sistemi oluşan çekirdek damlaları etrafına çözelti halindeki polimerin depozite edilebilmesi için kalsiyum klorür kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin duvar yapısının stabilitesini artırmak ve polimer molekülleri arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonlarını gerçekleştirmek için gluteraldehit reaksiyon ortamına ilave edilmiştir.

Mikrokapsül üretimi sonrasında, çektirme ve emdirme yöntemi ile %100 pamuklu kumaşlara mikrokapsüllerin aplikasyonu gerçekleştirilmiştir. Üretilen mikrokapsüller çözelti halinde, herhangi bir kurutma işlemi yapılmadan flotte çözeltisi içerisine eklenerek kumaşlara aplike edilmiştir. Mikrokapsüllerin kumaşlara bağlanmasının sağlanabilmesi için mini ramöz makinesi ile ürünlere fiksaj işlemi yapılmıştır. Nane yağı içerikli mikrokapsüllerin morfolojilerini tanecik boyutlarını ve kimyasal yapılarını belirlemek için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskobi analizi (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM) ve parçacık boyut analizleri (PSD) yapılmıştır.

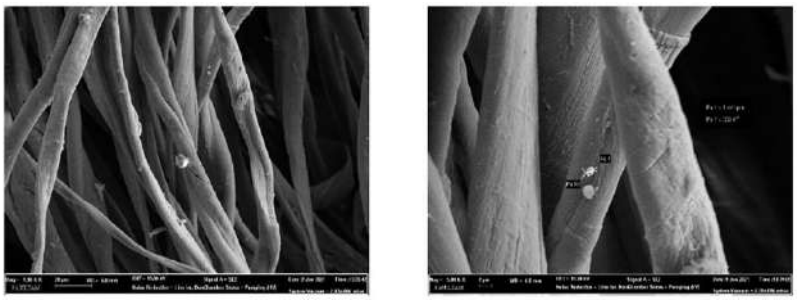
Ayrıca mikrokapsüllerin yıkama dayanımlarının ölçülebilmesi için mikrokapsül içerikli tekstil ürünlerine çoklu yıkamalarla bilrikte tekrar SEM görüntleme analizleri yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

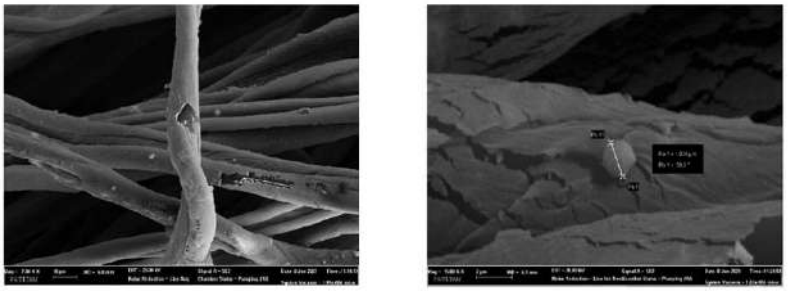
Çalışmada aromaterapi etkisi olan ferahlatıcı kokuya sahip nane yağının arap zamkı polimeri ile mikrokapsüllenmesi ve farklı aplikasyon yöntemleri ile tekstil ürünlerine aktarılması sağlanmıştır. Nane yağı içerikli mikrokapsüllerin üretilmesi ve tekstil ürünlerine aplike edilmesi ile kumaşlara koku salım özelliği kazandırılmıştır. Farklı aplikasyon yöntemleri ile çalışılarak, aplikasyon yöntemlerinin mikrokapsüllerin kumaşlara bağlayıcılığı üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Farklı çekirdek madde miktarları kullanılarak mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Çekirdek malzeme miktarının arttırılması ile üretilen mikrokapsül çözeltilerinin kumaşlara aktarılması sonucunda bu farklılığın nane yağının aromatik koku şiddetindeki etkisi araştırılmıştır.

Çekirdek malzeme olan nane yağından, duvar malzeme olan arap zamkından, üretilen mikrokapsül çözeltilerinden ve mikrokapsül aplike edilmiş pamuk kumaşların herbirinden FT-IR analizi yapılmıştır. Tüm numunelerin FT-IR spektrumları ve literatür analizlerinden faydalanılarak pamuk kumaş üzerindeki mikrokapsüllerin varlığı tespit edilmiştir.

Mikrokapsül içerikli pamuklu kumaşlar elektron mikroskobunda farklı büyütmelerde görüntüler alınarak analiz edilmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin emdirme ve çektirme yöntemi ile aplikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği SEM ve FT-IR analizi sonuçlarıyla desteklenmiştir. SEM analizlerinde, tekstil ürünü üzerinde küresel yapıda mikrokapsüllerin varlığı tespit edilmiştir.

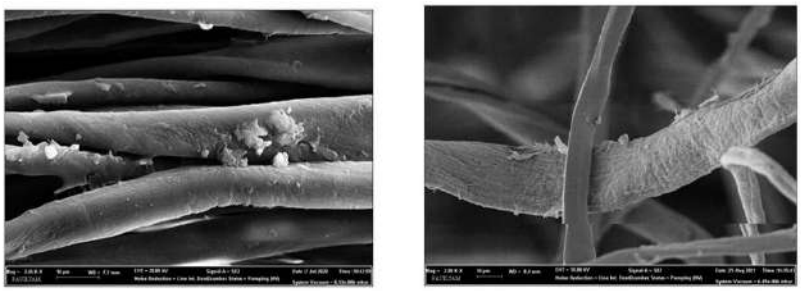


Şekil 1. Mikrokapsül çözeltisinin çektirme yöntemi kullanılarak aplike edildiği pamuk kumaşın SEM görüntüleri



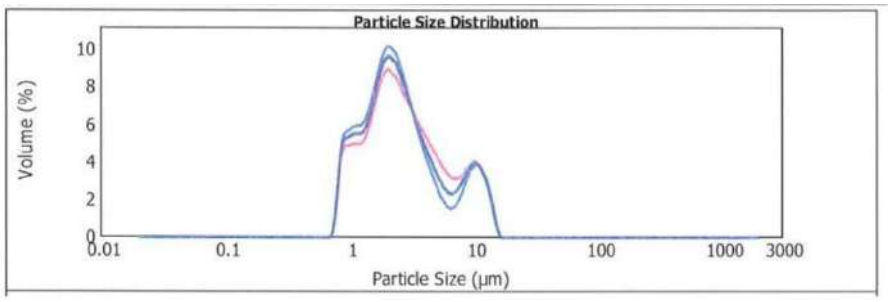
Şekil 2. Mikrokapsül çözeltisinin emdirme yöntemi kullanılarak aplike edildiği pamuk kumaşın SEM görüntüleri

Aplikasyon yönteminin farklılığının mikrokapsüllerin kumaşlara bağlanmasında büyük bir farklılık yaratmadığı gözlemlenmiştir. Mikrokapsüllerin yıkama dayanımlarının ölçülmesi için mikrokapsül içerikli ürünlerin çoklu yıkamaları sonrası tekrar SEM görüntüleme analizleri yapılmıştır. Düşük sıcaklıkta hassas yıkamalar ile 10 yıkama sonrasında dahi tekstil ürünleri üzerinde mikrokapsüller gözlemlenmiştir. Şekil 3'te emdirme (solda) ve çektirme (sağda) yöntemi ile mikrokapsül aplike edilmiş ve 10 yıkama yapılmış pamuk ürünlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3. Mikrokapsüllerin emdirme (solda) ve çektirme (sağda) yöntemi kullanılarak aplike edildiği pamuk kumaşların 10 yıkama sonrası SEM görüntüleri

Çekirdek malzeme miktarının artması ile mikrokapsüllerin parçacık boyutlarında beklenen artış parçacık boyut analizleri ile birbirini doğrulamıştır. Çekirdek malzeme miktarı değiştirilerek üretilmiş üç farklı mikrokapsül çözeltisinin parçacık boyut analizleri Mastersizer2000 cihazı ile ıslak ortamda ölçülmüştür. Mikrokapsül çözeltilerinin parçacık boyutları 0,9-10 mikrometre arasında değişmektedir.



Şekil 4. Mikrokapsül çözeltisinin parçacık boyutu dağılım diyagramı

Laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalar sonrasında üretilen mikrokapsüllerin daha büyük flotte oranlarında da üretilebileceği öngörülmüştür. Endüstriyel boyutta işletmelerde kullanılan mikrokapsüller yurtdışından satın alınarak kullanılmaktadır. Mikrokapsül üretimi ve tekstil ürünlerine aplikasyonu ile ilgili çalışmalarının geliştirilmesi sayesinde mikrokapsüllerin yerli üretimlerinin yapılması ve dışa bağımlılığın azaltılacağı düşünülmektedir. Bu durum hem yerlileştirmeye destek sağlanırken ithalat miktarı azaltılacak hem de maliyet olarak daha uyguna üretimler yapılması sağlanacaktır.

Anahtar Kelimeler: mikrokapsülasyon, nane yağı, emdirme yöntemi, mikroemilsüyon

Kaynakça

Aksoy, K., "Fonksiyonel Guruplara Sahip Polimerlerin Isıl Enerji Depolama Amaçlı Faz Değişim Maddelerinin Mikrokapsüllenmesinde Kullanılması", Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Tokat, (2015).

Alemzadeh, I., "Encapsulation of peppermint oil with arabic gum-gelatin by complex coacervation method,. International Journal of Engineering, 26(8), 807-814, (2013).

Aydın, N.,Öztürk, C. G., Karaboyacı, M., ve Alay, A., "Koku İçeren Mikrokapsül Uygulanmış Akrilik El Örgüsü İpliklerden Örülen kumaşların Karakterizasyonu." Süleyman Demirel Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(1), 67-74, (2011).

Çimen, E., "Mikrokapsülleme Yöntemiyle Dokuma Kumaşlara Yeni Özellikler Katma Olanakları", Yüksek Lisans Tezi", İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendsiliği Ana Bilim Dalı, İstanbul, (2007).

Erikci, T., "Microencapsulatıon Of Coconut Oıl / Vıtamın E And Enhancıng The Washıng Durabılıty Of Mıcrocapsules", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul, (2007).

Eyüpoğlu, Ş., "Bazı Doğal ve Sentetik Ürünlerin Mikrokapsülasyon Tekniği İle Hazırlanarak, Arılara Karşı Kovucu Özelliğe Sahip Kumaş Eldesinin Araştırılması", Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bursa, (2018).

Goto, M., Sato, M., & Hirose, T., "Extraction of peppermint oil by supercritical carbon dioxide", Journal of Chemical Engineering of Japan, 26(4), 401-407, (1993).

Koptur Tasan, P., "Nane Yağının Mikrokapsülasyonu ve Farklı Aplikasyon Yöntemleri ile Pamuk ve Polyester Kumaşlara Aktarılması", Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Denizli, (2021).

Öge, A., "Kapsülasyon Teknolojisi Kullanarak Spor ve Boş Zaman Giysilerinin Fonksiyonelleştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir. 109s, (2017).

EPOKSİ ASTAR KAPLAMALARDAKİ DOLGU MALZEMELERİNİN KOROZYON DİRENCİ PERFORMANSINA ETKİSİNİN İMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ

Şinasi Bayata* & Merve Demirkurt Akbal

Ar-Ge Kanat Boya
sinasib@kanatboya.com.tr

Özet

Epoksi boyalar, yüksek mekanik ve kimyasal dayanımları nedeniyle özellikle metal yüzey kaplamalarında astar kaplama olarak tercih edilen boya türleridir [1,2]. Aynı zamanda epoksi astarlar, yapısal çelik, trafo, tank, boru ve rüzgâr sektörlerinde kullanılan boya sistemlerinin önemli bir bileşenidir, çünkü uzun süreli korozyon direnci gereksinimlerini karşılayabilirler. Bu sektörlerde, ISO 12944-2018 standartı, korozyon kategorilerinin belirlenmesinde referans alınan ve kabul edilen bir standarttır. Bu standart, epoksi boyaların dayanım gereksinimlerini karşılamak için uygulanması gereken hızlandırılmış test yöntemlerini belirler. Bu test yöntemleri, 240 ila 4200 saat arasında değişir ve boyanın kullanılacağı ortam şartlarına göre belirlenir [3]. Sektördeki şirketler, korozyon dayanım kategorilerini (C1, C2 (Orta, Yüksek, Çok Yüksek), C3 (Orta, Yüksek, Çok Yüksek), C4 (Düşük, Orta, Yüksek, Çok Yüksek) ve C5 (Düşük, Orta, Yüksek, Çok Yüksek) ve CX kategorileri) bu test yöntemlerine dayanarak belirler [3,4]. Bahsedilen hızlandırılmış test kategorileri, uzun test sürelerine neden olmasına rağmen, elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) analizi, bu süreleri kısaltmak için alternatif bir çözüm sunar.

Problem Durumu

Boya sektörünün genel amacı kaplanacak yüzeylerin korunması ve dekoratif olarak güzel görünmesinin sağlanmasıdır [5]. Koruyucu kapmalar sektörleri çatısı altında toplanan Yapısal Çelik, Trafo, Tank, Boru ve Rüzgâr gibi sektörlerin birincil amacı korozyonun önlenmesi olmakla birlikte malzemelerin uzun yıllar dayanım göstermesi ve bakım maliyetlerin azaltılmasıdır [4,5]. Endüstriyel olarak bu gibi sektörlerde kaplamaların yüzey üzerinde korozyon ve bunun gibi dış ortam şartlarına uzun süreli dayanım göstermesi bakım maliyetleri ve işletme maliyetlerinin azaltılması gibi şirketler için çok nemli avantajlar kazandırmaktadır.

Korozyonun sebepleri metal yüzeylerin ortamda bulunan kimyasal ve elektrokimyasallar ile reaksiyona girerek metalik özelliklerini kaybetmeleridir. Korozyon sırasından anodik ve katodik reaksiyonları birlikte oluşur [6].

Anodik Reaksiyon: Fe⟶Fe+2+2e-(iyonlaşma)

Katodik Reaksiyon:2H++2e-⟶H2 (asitli ortamda)

Toplam Reaksiyon:Fe+12O+HO⟶Fe(OH)2 (pas)

Bu reaksiyonlar sonucunda metal yüzey üzerinde korozyon oluşumu başlamaya başlar [6,7].

Korozyon dayanımının test edilmesi için geleneksel yöntemler olan tuzlu su testi ve nem testi gibi prosedürler 10 gün ile 6 ay arasında değişiklik göstermektedir. Bu sürelerin azaltılmasına yönelik elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) analizi bu süreleri boya sistemlerinin kalınlıklarına bağlı olarak günler hatta saatler içinde sonuç alma olanağı sunmaktadır [8].

Yöntem

Epoksi astar ürünler yüksek korozyon dayanımı beklenen boya sistemlerinin önemli bir parçasıdır. Epoksi boyalar korozyon açısından yüksek dayanım sunsalar dahi UV (ultra viole) dayanımları olmayan boya türleridir. Bu sebeple epoksi astar kaplamalar UV koruması sağlanması amacıyla üzerleri akrilik boya türleri ile kaplanmalıdır [4,5].

Yüksek korozyon dayanımlı epoksi astar tasarımı aşamasında ürün reçine-dolgu-pigment-solvent ve katkılardan oluşmaktadır. Her bir hammadde grubunun farklı özellikleri vardır [4].

Tasarlanan ürün amacı gereği yüksek korozyon dayanımı test etmeniz ve sonuçları değerlendirmeniz gereklidir. Fakat geleneksel test metotlarıyla (tuzlu sis ve nem testi) yapılacak olan her hammadde çalışması sonrasında test süreleri 4200 saate (6 ay) kadar uzamaktadır [3]. Elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ile yapılan çalışmalar sonrasında oluşabilecek olan olumlu veya olumsuz bir etkinin test edilebilme süreleri günler ile ifade edilebilir ve bu tasarım aşamasında formülatörler açısından çok ciddi zaman kazanımları sağlamaktadır.

Bu çalışmada metal dolguların korozyon dayanımına etkisi incelenmiştir. Dolgu çeşitleri aşağıda sıralanmıştır.

1-mikamsı demir oksit

2-alüminyum (leafing)

3- çinko

4- flake karışım

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, farklı dolgu malzemelerinin epoksi astar kaplamanın korozyon davranışı üzerindeki etkisi elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Korozyon, metal yüzeylerdeki zamanla oluşan hasar ve bozulma sürecidir ve endüstriyel sektörlerde büyük bir sorundur. Dolgu malzemeleri, epoksi astar kaplamalarda kullanılan önemli bileşenlerdir ve kaplamanın korozyon direnci üzerinde belirleyici bir rol oynarlar.

Bu çalışmada, farklı dolgu malzemelerinin epoksi astar kaplamaların korozyon direnci üzerindeki etkisini değerlendirmek için çeşitli deneysel testler yapılmıştır. Öncelikle, farklı dolgu malzemeleri kullanılarak örnek epoksi astar kaplamalar üretilmiştir. Dolgu malzemeleri olarak, çinko oksit, alüminyum oksit ve titanyum dioksit gibi farklı pigmentler tercih edilmiştir. Sonrasında, bu kaplamaların korozyon direnci elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile analiz edilmiştir.

EIS analizi, kaplama yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonların incelenmesine izin veren bir tekniktir. Bu analizlerle kaplamanın impedans spektrumları elde edilmiş ve kaplamanın koruyucu özellikleri değerlendirilmiştir. Ayrıca, tuz sisi testi, katodik ayırma testi ve yapışma testi gibi diğer korozyon testleri de yapılarak elde edilen sonuçlar doğrulanmıştır.

Sonuçlar, farklı dolgu malzemelerinin epoksi astar kaplamaların korozyon direnci üzerinde belirgin farklar yarattığını göstermiştir. Özellikle, çinko oksit pigmentli kaplamalar yüksek korozyon direnci sağlarken, alüminyum oksit ve titanyum dioksit pigmentli kaplamaların korozyon direnci daha düşük seviyede kalmıştır.

Bu bulgular, epoksi astar kaplamaların korozyon direncinin dolgu malzemelerinin seçimiyle önemli ölçüde iyileştirilebileceğini göstermektedir. Dolgu malzemelerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri, kaplamanın bariyer etkisini ve koruyucu performansını etkileyebilir. Bu nedenle, dolgu malzemelerinin doğru bir şekilde seçilmesi, kaplamanın uzun vadeli korozyon direncini artırma potansiyeline sahiptir.

Bu çalışma, epoksi astar kaplamaların korozyon direncinin iyileştirilmesi için farklı dolgu malzemelerinin seçiminde rehberlik sağlamaktadır. Sonuç olarak, dolgu malzemelerinin korozyon direnci üzerindeki etkisinin daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi, daha dayanıklı ve etkili kaplama sistemlerinin geliştirilmesine katkı sağlayabilir.

Anahtar Kelimeler: epoksi, koruyucu boyalar, empedans, korozyon, tuzlu su testi

Kaynakça

1. Kendig, M., Mills, D., J., An historical perspective on the corrosion protection by paints, Progress in Organic Coatings, 102, Part A, 53-59, 2017.
2. Akbarinezhad, E., Ebrahimi, M., Sharif, F., Ghanbarzadeh, A., Evaluating protection performance of zinc rich epoxy paints modified with polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite, Progress in Organic Coatings, 77, 8, 1299-1308, 2014.
3. Revie, R. W., Uhlig, H., H., Corrosion Handbook, John Wiley & Sons, Inc., 2011, ISBN: 9780470080320.
4. Srinivasan, T. S. ve Lai, A. C. P., Handbook of Industrial Coatings, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
5. Speight, J. D., Paint and Surface Coatings: Theory and Practice, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2nd Edition, 1999.
6. Revie, R. W., Uhlig, H., H., Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc., 2008, ISBN: 9780471732792.

7. Darband, G. B., Aliofkhazraei, M., Khorsand, S., Sokhanvar, S., Kaboli, A., Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability, Arabian Journal of Chemistry, 13, 1, 1763-1802, 2020.
8. Liu, L., Li, Y., Wang, F., Electrochemical Corrosion Behavior of Nanocrystalline Materials—a Review, Journal of Material Science and Technology, 26, 1, 1-14, 2010.

ÇAMAŞIR MAKİNESİ KAPAĞINDA STERİLİZASYON UYGULAMASI

Hakan Özdeniz*, Simge Öztürk & Rüstem Aşık

Teknoloji Geliştirme Müdürlüğü Vestel Beyaz Eşya San. ve Tic. A.Ş.
hakanozdenizz@gmail.com

Özet

Günlük hayatta kullanılan kıyafet ve cüzdan, anahtarlık, bileklik, diş fırçası gibi kişisel eşyalar sürekli el ve ortam ile temas ettiği için çok sayıda bakteri ve virüs tutmaktadır. Bu eşyalar ve kıyafet üzerinde eve getirilen virüs ve bakteriler hem kullanıcının hem de etrafındaki insanların sağlığını tehlikeye atmaktadır [1]. Kıyafetlerin temizlenmesi için çamaşır makinaları kullanılmakta ancak sterilize etmemekte [2], sterilizasyonları için bu özelliğe sahip çamaşır makinaları veya bu amaçla üretilmiş ev tipi cihazlar kullanılmaktadır. Ancak kıyafetler dışında yukarıda bahsedilen eşyaların sterilzasyonu çamaşır makinalarında sağlanamamakta ve bu eşyaları güvenle temizlemek için alkollü bezler ve UVC sterilizasyon cihazları kullanılmaktadır. Sterilizasyon için alkol kullanımı ile bakterilerin ve virüslerin büyük çoğunluğunu öldürmesine rağmen, bunların boyalı eşyaların boyalarına zarar verebildiği ve çocuklar için tehlike oluşturabileceğinden pek çok kullanıcı tarafından ilk tercih sebebi değildir[3,4,5]. Bu bağlamda çalışma kapsamında, çamaşır makinası kapağında çamaşır makinası yıkama hacminden bağımsız olarak UVC lambalar ile sterilizasyon sağlayan bir hijyen bölmesi uygulaması yapılmıştır. Çalışma kapsamında ev tipi çamaşır makinası kapısı içerisine karşılıklı olarak 254 nm dalga boyunda UVC lambalar yerleştirilmiştir. UVC lambalarla bölme içerisine yerleştirilen eşyaların sterilizasyonu sağlanmaktadır ve bu bölmenin etkinliği bağımsız bir test merkezinde poliovirüs ve SarS-Cov19 olmak üzere virüsidal etkinlik testleriyle etkinliği incelenmiştir. Yapılan testler sonucunda bölmenin %99.99 oranında virüsidal etkinliği olduğu görülmüştür.

Problem Durumu

Global pandemi sonrasında kullanıcıların sterilizasyon ve dezenfeksiyon ihtiyacının giderilmesi amacıyla birçok yöntem ortaya çıkmış ve birçok farklı cihaz kullanılmaya başlanmıştır. Kullanıcıların özellikle ev içerisinde hijyen sağlamak amacıyla kıyafetlerini sterilize etmesi amacıyla çamaşır makinası vb. cihazlar kullanılmaktadır ancak kullanıcıların çamaşır makinasına atamadığı; su ve yüksek sıcaklık temasına uygun olmayan eşyalarının sterilizasyonlarının sağlanması bir problem olmaktadır. Pandemiden sonra kullanıcı alışkanlığı, ev içerisine girildiğinde kıyafetlerin yıkanması ve kıyafet dışındaki cüzdan, anahtarlık, bileklik gibi eşyalarının sterilizasyonunun sağlanması olarak değişmiştir. Bu bağlamda kullanıcılar kıyafetlerini çamaşır veya kurutma makinası içerisinde temizleyebilmekte ancak diğer eşyalarını su ile, yüksek ısı ile veya malzemenin boyasına vb zarar verebildiği için alkollü mendillerle sterilize edememektedir. Bu projede, ev tipi bir çamaşır makinası içerisinde kapalı bir hacimde 2 adet UVC lamba ışık kaynağı, çamaşır makinasının kapısının içerisindeki mevcutta kullanılmayan hacmine entegre edilmiş olup ortaya çıkarılan prototipin, bakteri virüsler (Cov-19 ve Poliovirüs virüsleri) üzerindeki %99.99 oranında mikroorganizma giderim etkinliği test edilmiştir.

Yöntem

Proje kapsamında, hemen her evde bulunan çamaşır makinesinde, çamaşır makinesinin yıkama hacminden bağımsız olarak çalışabilecek şekilde bir bölme tasarlanmıştır. UVC sterilizasyon bölmesi, içine konulan kişisel eşyaları daha önceden belirlenen sürelerde UVC ışınına maruz bırakarak virüs ve bakterileri öldürür. Çamaşır makinelerinin kapıları normalde cam malzemeden imal edilmektedir ve kapı camları çamaşırların körüğe sıkışmalarını engellemek amacıyla makinenin içine doğru bombeli olacak şekilde üretilmektedir. Dolayısı ile çamaşır makinesinin cam kapısı mevcutta kullanılmayan bir iç hacme sahiptir. Hali hazırda kullanılmayan bu iç hacim değerlendirilerek içine UVC sterilizasyon bölmesi konumlandırılmıştır. Alt ve üstte olacak şekilde karşılıklı yerleştirilen UVC lambalar ile hacme konulan nesnenin iki yüzeyinin de sterilizasyonu sağlanabilmektedir. Hacmin ortasına nesnelerin konulabilmesi amacıyla bir raf tasarlanmış olup, bu raf alt tarafta konumlandırılan UVC lambanın etkin olabilmesi amacıyla UV ışığını geçirebilen Quartz cam malzemeden imal edilmiştir. Ayrıca UVC ışınlarının kullanıcıya doğrudan ulaşması kullanıcının sağlığını tehlikeye atabileceğinden, UVC sterilizasyon bölmesinin kapağı kapalı konumda lambalar çalışabilir olmalıdır. Bu sebeple sistem kapak kapalı olduğunda çalışacak şekilde tasarlanmış ve bu amaçla kapıya ve gövdeye bu hareketi algılayıcı sensörler yerleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çamaşır makinesi kapağına tasarlanan UVC sterilizasyon bölmesi çalışması bağımsız test kuruluşunda test ettirilmiş ve Cov-19 ve Poliovirüs virüsleri üzerindeki etkinliği gözlenmiştir. Çamaşır makinası kapısındaki UVC sterilizasyon bölmesi Cov-19 (SarS – CoV - 2) (Klinik İzolat) virüs ile kirletilmiş plastik yüzeylerde 30 dk uygulandığında >99.99% düzeyinde virüsidal (virüs öldürme) etki göstermiştir.

Ayrıca çamaşır makinesi kapağına tasarlanan UVC sterilizasyon bölmesi çalışması bağımsız test kuruluşunda test ettirilmiş ve Cov-19 ve Poliovirüs virüsleri üzerindeki etkinliği gözlenmiştir. Çamaşır makinası kapısındaki UVC sterilizasyon bölmesi Poliovirüs Tip 1 (LSc 2ab şusu) virüsü ile kirletilmiş plastik yüzeylerde 30 dk uygulandığında>99.99% düzeyinde virüsidal (virüs öldürme) etki göstermiştir.

Ç Çamaşır makinesi kapağına tasarlanan UVC sterilizasyon bölmesinin test edilebilmesi için önceden hazırlanan plastik yüzeyler kullanıldı. Test edilecek plastik yüzeylerin üzerine biyogüvenlik kabini içerisinde virüs süspansiyonundan damlatılıp, kabin içerisinde kurumaya bırakıldı. Kontrol için hazırlanan 3 adet 5x5 cm ebatlarındaki plastik yüzeyler 25C de bırakılırken 3 adet test yüzeyi Çamaşır makinesi kapağına tasarlanan UVC sterilizasyon bölmesinde çalışılmak üzere çamaşır makinasının ilgili bölmesine yerleştirildi ve makine aktif edildi.

Çamaşır makinesi kapağına tasarlanan UVC sterilizasyon bölmesi 30 dk süre ile aktive edildi. İşlem sonrasında kontrol ve 30 dakika süreyle UV-c özellikli çamaşır makinasından tutulan yüzeylerdeki virüs miktarının tespiti için TS EN 16777 : 2019 standardında belirtildiği gibi işlem yapıldı. Bu maksatla kirletilmiş test yüzeylerinden elde edilen harvesting log dilüsyonları yapılarak hücre içeren 96 – kuyucuklu pleytlere aktarılıp 37 ° C ± 1 ° C CO2 şartlarında inkübe edildi. 3 günlük inkübasyon sonrasında inverted mikroskop altında sitopatik etki değerlendirilip geri kazanılan virüs TCID50 titresi

spearman-karber formülüne göre hesaplandı. Virüsidal (virüs öldürme) aktivitesi kontrol disklerin ortalama TCID50 değeri ile test disklerin ortalama TCID50 değeri karşılaştırılarak log ve % aktivite cinsinden hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Sterilizasyon, Çamaşır Makinesi, UVC

Kaynakça

[1] Cataño, J. C., Echeverri, L. M., & Szela, C. (2012). Bacterial contamination of clothes and environmental items in a third-level hospital in Colombia. *Interdisciplinary perspectives on infectious diseases*, *2012*.

[2] Callewaert, C., Van Nevel, S., Kerckhof, F. M., Granitsiotis, M. S., & Boon, N. (2015). Bacterial exchange in household washing machines. *Frontiers in microbiology*, 1381.

[3] Blaisdell, B. E. (1949). The photochemistry of aromatic azo compounds in organic solvents. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, *65*(12), 618-628.

[4] Ramos, C. C. R., Roque, J. L. A., Sarmiento, D. B., Suarez, L. E. G., Sunio, J. T. P., Tabungar, K. I. B., ... & Hilario, A. L. (2020). Use of ultraviolet-C in environmental sterilization in hospitals: A systematic review on efficacy and safety. International journal of health sciences, 14(6), 52.

[5] Santhosh, R., & Yadav, S. (2021, March). Low Cost Multipurpose UV-C Sterilizer box for protection against COVID'19. In *2021 International Conference on Artificial Intelligence and Smart Systems (ICAIS)* (pp. 1495-1498). IEEE.

EV TİPİ BİR FIRINDA STERİLİZASYON VE KOKU GİDERME UYGULAMASI

Hakan Özdeniz*, Rüstem Aşık & Simge Öztürk

Teknoloji Geliştirme Müdürlüğü Vestel Beyaz Eşya San. ve Tic. A.Ş.
hakanozdenizz@gmail.com

Özet

Son dönemde beyaz eşyalarda sterilizasyon ve koku giderme ihtiyacında önemli bir artış gözlenmektedir. Salgınların etkisiyle birlikte hijyen konusu daha da önem kazanmıştır. Kullanıcılar, evlerindeki beyaz eşyaları temiz, mikroplardan ve kötü kokulardan arındırılmış tutmanın yöntemlerini araştırmaktadır. Özellikle fırın ürünleri için, temizlik ve koku giderme amacıyla fırın içini limon suyu, karbonat veya sirkeyle temizlenerek doğal yöntemler kullanılsa da bu yöntemler hem sterilizasyon sağlamamakta hem de çok yüksek oranda koku gidermemektedir. Bu doğal yöntemlere alternatif ozon ve UV ışık yöntemleri bulunmaktadır. Ozon jeneratörleri, beyaz eşyalardaki mikropları etkili şekilde yok ederken kötü kokuları da gidermeye yardımcı olur. UV sterilizasyon cihazları ise beyaz eşyaların yüzeylerindeki bakteri, virüsleri ve kötü kokuları [5] etkisiz hale getirir [1,2,3,4]. Ozon kullanımı insan sağlığı için riskli olabildiğinden ve UV ışık riskli olabileceği yalnızca temas ettiği yüzeylerde sterilizasyon sağladığı, koku giderme özelliği bulunmadığı için tercih edilmemektedir. Bu sebeple, bu çalışmada bir ev tipi fırın içerisinde aktif klor içeren bir dezenfeksiyon akışkanı üretilip aynı zamanda bu akışkan soğuk buhar haline getirilerek cihaz içerisinde koku giderme ve sterilizasyon sağlanmaktadır. Çalışmada, su ve tuz kullanılarak elektroliz yöntemi ile aktif klor içeren bir akışkan üretilmekte ve aynı zamanda cihaz içerisinde soğuk buhara dönüştürülmektedir. Çalışmada farklı miktarlarda tuz miktarı ve elektroliz süresi değiştirikerek sterilizasyon prosesi optimize edilmiştir.

Problem Durumu

İlgili çalışma kullanıcıların özellikle global pandemiden sonra artan dezenfeksiyon/sterilizasyon ihtiyacına çözüm getirilmesi ile ilgilidir. Kullanıcılar günlük kullandıkları eşyaların, mutfak eşyalarının ya da herhangi bir nesnenin sterilizasyonu için çeşitli yöntemler kullanmaktadırlar. Bunlardan başlıcaları yüksek (>80 °C) sıcaklıkta ve UV ışığı altında sterilizasyon sağlamaktır. Bu her iki yöntemin de avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Sterilizasyon sağlasa bile yüksek sıcaklık altında zarar görebilecek veya UV ışıktan etkilenebilecek nesneler olabilmekte ya da UV ışık kullanıldığı durumda ışığın nesnenin her noktasına ulaşmasını sağlamak gerekebilmektedir. Bu nedenle buluşta, kapalı bir hacim içerisine, anlık olarak üretilen, dezenfektan soğuk buhar haline getirilerek gönderilmekte ve pişirici cihaz hacmi içerisine konulan nesneler ve/veya pişirici cihazın içerisinde sterilizasyon sağlanabilmektedir. Bu yöntem ile hem yüksek sıcaklığa çıkmadan hem de buhar sayesinde nesnenin her noktasına ulaşılarak sterilizasyon sağlamaktadır. Ayrıca ilgili çalışma, aktif klor içeren akışkanın koku giderme özelliğinden faydalanarak kullanıcıların sterilizasyon haricinde özellikle pişirici cihazlardaki kötü koku giderilmesi ihtiyacına çözüm getirilmesi ile de ilgilidir. Kullanıcılar, pişirici

cihaz içerisinde kek, balık, et vb. farklı tarzlarda gıdalar pişirmekte ve bu gıdaların pişirilmesinden sonra kalan koku ve/veya kokunun sonraki gıdaya geçmesi yaşanan problemlerdendir. Bu problemlere çözüm getirilmesi amacıyla pişirici cihaz içerisine anlık olarak üretilen ve koku gider/hapsetme özelliğine sahip dezenfektan soğuk buhar halinde gönderilmekte ve istenmeyen kokuların yok olması sağlanabilmektedir.

Yöntem

İlgili çalışma, aktif madde içeren dezenfektan üretim prosesi elektroliz yöntemini kullanarak kimyasal bir reaksiyon gerçekleştirilmesi ile sağlanmaktadır. Bahsedilen elektroliz yönteminde tercihen titanyum olmak üzere bakır, grafit, iridyum, germanyum vb. de olabilen plakalar kullanılarak ve su ve tercihen sofra tuzu olmak üzere, potasyum, magnezyum, kalsiyum gibi tuz kullanılarak elektroliz işlemi gerçekleştirilmektedir. Elektroliz prosesinde, kullanıcı tarafından eklenen veya belirli bir su/tuz haznesinden elde edilen su ve tuz birleştirilerek, kimyasal tepkime yoluyla tercihen Hipokloröz Asit (HOCl) olmak üzere Potasyum Klorür (KCl), Magnezyum Klorür (MgCl) gibi aktif madde içeren dezenfeksiyon akışkanının oluşturulması sağlanmaktadır. İlgili çalışmada yukarıda bahsedildiği şekilde üretilen aktif madde içeren dezenfektan üretim prosesinden sonra buharlaştırma işlemine tabi tutulmaktadır. Buharlaştırma işlemi de bir ultrasonik buharlaştırıcı ile soğuk buhar haline getirilmektedir. Üretilen dezenfektan soğuk buharı da kullanılacak uygulamaya göre üretilmekte ve ilgili yere yönlendirilebilmektedir. Bahsedilen soğuk buhar oluşturma prosesi, ultrasonik nebulizer içeren bir buharlaştırıcı ünite içerisinde gerçekleştirilmekte ve bu ünite içerisinde bulunan nebulizer atomizerinin belirli bir frekansta titreşerek akışkanı soğuk buhar haline getirmesi ile sağlanmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma, aktif madde içeren dezenfektan üretim sürecindeki elektroliz prosesinde, dezenfektanın iletilip buharlaştırılması ve buharlaştırılan dezenfektanın hacim içerisine iletilmesi ve dezenfektanın etki etmesi ile koku giderme ve sterilizasyonun uygulaması ile ilgilidir. Öncelikle ilgili literatür ve pazar araştırıldığında, rakip firmaların ürünlerinde de araştırmalarda da ilgili projedeki yönteme benzer şekilde anlık olarak aktif madde içeren dezenfektan üretimi ve üretilen dezenfektanın soğuk buhar olarak verildiği ürün ve / veya sistem bulunamamıştır.

Bu amaçla, ev tipi bir fırında uygun bir şekilde aktif madde içeren dezenfektan üretebilen bir ünite ve üretilen dezenfektanın buharlaştırılmasını içeren sistemin uygulaması yapılmıştır. Öncelikli olarak üretilen aktif klorun miktarı ve yoğunluğunun ölçülmesi için üniversite bünyesinde testler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra farklı malzemeden imal edilmiş plakalar, farklı gerilim seviyeleri ve farklı miktarlarda tuzlar ile ölçüm testleri gerçekleştirilmiştir.

Bu test kapsamında, dezenfektan üretim süresince sofra tuzu (NaCl) de dahil olmak üzere, KCl, MgCl gibi farklı tuz tipleri test edilecek ve farklı tuz tiplerinin farklı miktarlarına göre çalışma süresi ve anot katot plakalar uygulanması gereken gerilim optimize edilmiştir. Uygulanan gerilimlere göre elektronik kart tasarım ve imalatı, kullanılacak makinanın mekanik ve ısıl kısıtlarına ve kullanıcı ergonomisine bağlı olarak da mekanik ve endüstriyel tasarımlar gerçekleştirilmiştir. Üretilen dezenfektanın

buharlaştırılması için uygun nebulizatöre ve nebulizatörün çalışma kısıtlarına bağlı olarak mekanik tasarım gerçekleştirilecektir. Ardından sistemin sterilizasyon etkinliğinin ölçülebilmesi için farklı süreler, farklı tuzlar, farklı miktarlar vb parametrelere göre optimizasyton çalışmaları yapılmıştır. Aktif klor içeren dezenfeksiyon akışkanının üretimi ve buharlaştırılması optimize edildikten sonra ev tipi fırın iç hacmi içerisinde sterilizasyon, dezenfeksiyon ve pişirme sonrası oluşan kokunun alınması üzerinde optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bahsedilen bu optimizasyon çalışmaları sonucunda fırın içerisine uygun miktarda, uygun yoğunlukta ve uygun sürede aktif klor içeren dezenfeksiyon akışkanı gönderilerek sterilizasyon ve koku giderme sağlanmıştır ve testlerle doğrulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fırın, sterilizasyon, koku önleme, aktif klor

Kaynakça

[1] Zhao, L., Bhatia, B., Zhang, L., Strobach, E., Leroy, A., Yadav, M. K., ... & Wang, E. N. (2020). A passive high-temperature high-pressure solar steam generator for medical sterilization. *Joule*, *4*(12), 2733-2745.

[2] Reineke, K., Schottroff, F., Meneses, N., & Knorr, D. (2015). Sterilization of liquid foods by pulsed electric fields–an innovative ultra-high temperature process. *Frontiers in microbiology*, *6*, 400.

[3] Iwaguch, S., Matsumura, K., Tokuoka, Y., Wakui, S., & Kawashima, N. (2002). Sterilization system using microwave and UV light. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, *25*(4), 299-304.

[4] Mori, M., Hamamoto, A., Takahashi, A., Nakano, M., Wakikawa, N., Tachibana, S., ... & Kinouchi, Y. (2007). Development of a new water sterilization device with a 365 nm UV-LED. *Medical & biological engineering & computing*, *45*, 1237-1241.

[5] Alexandrovich, S. O., Yurievna, V. S., Olegovich, P. I., Yurievna, K. N., Ilyinichna, V. L., & Pavlovna, Y. T. (2018). Provision of Microbiological Safety in The Food Industry Based on Special Technological Supporting Solutions. *International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Sciences*, *7*(1).

YAPIŞMAZ HİJYEN KAPLAMA ÇÖZÜMLERİ: DAHA TEMİZ PİŞİRME GEREÇLERİ YÜZEYLERİ İÇİN ANTİMİKROBİYAL FLOROPOLİMER KAPLAMALAR

Jabir Ismaeili [1,*] & Murat Önergör [2]

[1] Pme Ar-Ge Kanat Boya, Therna
[2] Pme Ar-Ge Kanat Boya
jabiri@kanatboya.com.tr

Özet

Antimikrobiyal yüzeyler, çeşitli alanlarda büyük ilgi görmektedir. Çoğu yerde bu özellik özel katkı maddeleri sayesinde sağlanır. Genellikle nanometre veya mikrometre ölçeğinde olan bu katkı maddeleri, yüzeylerin mikrobiyal büyümeyle mücadele etmelerini ve enfeksiyonların yayılmasını azaltmalarını sağlayan benzersiz özelliklere sahiptir.

Bu çalışma, pişirme gereçlerinde yapışmaz işlevinin yanı sıra olağanüstü antimikrobiyal özellikleri kullanan yenilikçi bir ekipman tasarımını tanıtmaktadır. Çalışmada alüminyum alaşımlı bir taban üzerine politetrafloroetilen (PTFE) bazlı floropolimer yapışmaz katmanın belirgin antimikrobiyal katkılarla kaplandığı bir pişirme ekipmanı kullanılmaktadır.

Makalede detaylı bir şekilde anlatılan üretim süreci, yüzey zımparalama, antimikrobiyal ajanlarla kaplamaların hassas karışımı, kontrol edilen uygulama teknikleri ve 400°C'lerde kürlendirme gibi önemli aşamaları içermektedir. Bu adımlar, antimikrobiyal katkı maddelerinin pişirme ekipmanının her tarafına entegrasyonunu sağlar.

Bu yenilikçi pişirme ekipmanı, bakteriyel büyümeyi etkili bir şekilde engellediği için hijyeni önemli ölçüde artırır ve kullanıcıların sağlığını destekler. Kaplamalarda bulunan antimikrobiyal katkılar, bakteriler için olumsuz bir ortam yaratarak çoğalmalarını %99'un üzerinde engeller.

Ayrıca, bu pişirme ekipmanı tasarımının üretim süreci basit ve tasarruflu bir şekilde gerçekleştirilir. Yaygın olarak bulunan malzemelerin kullanılabilirliği ve ölçeklenebilirliği, büyük ölçekli üretim için uygun hale getirilir.

Problem Durumu

Pişirme Ekipmanlarında Yetersiz Hijyen ve Bakteriyel Çoğalma

Geleneksel pişirme ekipmanlarında hijyeni sağlamak ve bakteriyel çoğalmayı engellemek için etkili önlemler bulunmamaktadır, bu da kullanıcıların sağlığını riske atmaktadır. Antimikrobiyal özelliklerin bulunmaması bakterilerin gelişmesine olanak sağlar ki bu da kullanıcıların sağlık risklerine sebep olur.

Mevcut yapışmaz kaplamalar, kullanışlı olmalarına rağmen doğal antimikrobiyal yeteneklere sahip değillerdir. Bu durum, bakterilerin hayatta kalabileceği bir ortam oluşturarak kap içinde saklanan yiyecekleri kontamine eder ve tüketici güvenliğini tehlikeye atar. Üretim süreçleri de antimikrobiyal entegrasyona öncelik vermemekte ve maliyet etkin çözümlerin üretimini engellemektedir.

Bu zorlukları ele almak için, antimikrobiyal ajanları içeren yenilikçi bir pişirme ekipmanı tasarımı ortaya çıkmaktadır. Antimikrobiyal katkı maddelerinin benzersiz özelliklerinden faydalanan bu tasarım, bakteriler için olumsuz bir ortam yaratarak çoğalmalarını engeller ve enfeksiyonların yayılmasını azaltır.

Önerilen pişirme ekipmanı, antimikrobiyal ajanla infüze edilmiş bir fluoropolimer yapışmaz katmana sahip alüminyum alaşımlı bir tabana sahiptir. Detaylı bir üretim süreci, yüzey zımparalama, antibakteriyel katkı maddeleriyle kaplamaların hassas karışımı, kontrol edilen püskürtme teknikleri ve özenli kurutma gibi adımları içerir. Bu entegrasyon, pişirme ekipmanının her tarafında antimikrobiyal etkinliği sağlar ve hijyen standartlarını önemli ölçüde artırır.

Bu çözüm, yaygın olarak bulunan malzemelerin kullanımıyla basit ve maliyet etkin bir üretim süreci sunar. Antimikrobiyal katkı maddesinin entegrasyonu sayesinde, pişirme ekipmanı bakteriyel çoğalmayı engeller ve daha güvenli bir pişirme deneyimi sağlar, kullanıcıların sağlığını korur.

Özet olarak, geleneksel pişirme ekipmanlarında hijyen eksikliği ve bakteriyel çoğalma sorunu vardır. Antimikrobiyal ajanları içeren yenilikçi bir tasarım, bakteriyel çoğalmayı etkili bir şekilde engelleyerek hijyen standartlarını artırır ve kullanıcı güvenliğini destekler.

Yöntem

Antimikrobiyal Etkinliğin ISO 22196 ve JIS Z2801 Standartlarına Göre Ölçülmesi

Antimikrobiyal ajan içeren pişirme ekipmanı tasarımının antimikrobiyal etkinliğini ölçmek için iki uluslararası standart kullandık: **ISO 22196** ve **JIS Z2801**. Bu standartlar, gözeneksiz yüzeylerde antibakteriyel aktiviteyi belirlemek için birbirine yakın ve aynı zamanda yaygın olarak kullanılan test yöntemleridir. Bu yöntemler, pişirme ekipmanı yüzeylerinin bakterilerle olan etkileşimini nicel olarak değerlendirmemizi sağlar.

ISO 22196 standardı, plastik gibi gözeneksiz yüzeylerde antibakteriyel aktiviteyi ölçer. Bu standartta, pişirme ekipmanı yüzeylerini belirli bakteri türleriyle kontamine ettik ve 24 saatlik bir temas süresi sonunda canlı bakteri sayısındaki değişimi ölçtük. JIS Z2801 standardı ise pişirme ekipmanı dahil çeşitli ürünlerin antimikrobiyal aktivitesini ve etkinliğini değerlendirir. Bu standartta, standartlaştırılmış test organizmalarını uyguladık ve bakteri sayısındaki değişimi ölçtük.

Bu araştırma, ISO 22196 ve JIS Z2801'e uygun olarak yürütüldü. Bu standartlar, pişirme ekipmanı tasarımının antimikrobiyal etkinliğini doğru ve güvenilir bir şekilde ölçmemize olanak tanıdı. Bakteriyel

çoğalmayı engelleme yeteneğini nicel olarak belirleyerek, hijyenin ve kullanıcı güvenliğinin artırılması konusundaki potansiyelini ortaya koyduk.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma, pişirme ekipmanı tasarımlarında bulunan antimikrobiyal özelliklerin etkinliğini ISO 22196 ve JIS Z2801 standartları temel alınarak değerlendirmektedir. ISO 22196 ve JIS Z2801 protokollerine uygun olarak yapılan deneyler, antimikrobiyal kaplamaların bakteriyel çoğalmayı etkili bir şekilde engelleme yeteneğini belirlemeyi hedeflemektedir.

Bu çalışmanın ilk bulgusu, pişirme ekipmanının yüzeylerinde belirgin bir bakteri azalması olduğudur. Antimikrobiyal katkı maddeleriyle güçlendirilmiş kaplamalar, hijyenik bir ortam sağlamak amacıyla bakterilerin çoğalmasını engellemeyi hedefler. Deney sonuçları, antimikrobiyal özelliklere sahip kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında canlı bakteri sayısında belirgin bir azalma olduğunu göstermektedir.

Bunun yanı sıra, pişirme ekipmanının zamanla sürdürülen bir antimikrobiyal etki göstermesi beklenmektedir. Antimikrobiyal kaplamalar, uzun süreli koruma sağlamak için tasarlanmış olup tekrarlı kullanımlar ve temizlikler sonrasında bile antimikrobiyal aktivite gösterme özelliğine sahiptir.

Bu çalışma, antimikrobiyal özelliklere sahip pişirme ekipmanının etkinliğini ve hijyenik kullanımını akademik bir perspektiften desteklemektedir. ISO 22196 ve JIS Z2801 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilen deneyler, antimikrobiyal kaplamaların bakteriyel çoğalmayı etkili bir şekilde engellediğini göstermektedir. Bu bulgular, pişirme ekipmanı tasarımlarında antimikrobiyal özelliklerin önemli bir rol oynadığını vurgulamaktadır

Bu araştırma ayrıca, antimikrobiyal kaplamaların pişirme ekipmanının kullanım ömrü boyunca sürdürülebilir bir etki gösterip göstermediğini incelemektedir. Antimikrobiyal özelliklerin zamanla azalmaması ve kaplamaların bakteriyel kolonizasyonu engelleme kabiliyetinin korunması büyük önem taşımaktadır.

Deneylerimizde, pişirme ekipmanı örnekleri belirli bir süre boyunca tekrarlı kullanımlara ve temizliklere tabi tutulmuştur. Bu süre zarfında, antimikrobiyal kaplamaların etkinliği ve performansı düzenli olarak değerlendirilmiştir. Sonuçlarımız, antimikrobiyal kaplamaların uzun süreli koruma sağladığını ve bakteriyel çoğalmayı etkili bir şekilde engellediğini göstermektedir.

Antimikrobiyal özelliklere sahip pişirme ekipmanı, hijyenik bir mutfak ortamı sağlamak için büyük bir potansiyele sahiptir. Bakteri ve mikroorganizmaların yayılmasını önlemek, gıda güvenliğini artırmak ve sağlıklı bir yaşam tarzını desteklemek için bu tür ekipmanların kullanımı önemlidir.

Sonuç olarak, ISO 22196 ve JIS Z2801 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilen deneyler, antimikrobiyal kaplamaların pişirme ekipmanının yüzeylerinde bakteriyel çoğalmayı engellediğini ve hijyenik kullanım sağladığını göstermektedir. Bu araştırma, antimikrobiyal özelliklere sahip pişirme

ekipmanının önemini vurgulamakta ve hijyenik bir mutfak ortamının sağlanmasına katkıda bulunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Yapışmaz kaplama, floropolimer, Pişirme ekipmanı, antimikrobiyal katkı maddeleri, PTFE, kürlendirme

Kaynakça

Sťahel, P., Mazánková, V., Podzemná, D., Podzemná, E., Pizúrová, V., Jurmanová, J., Prokeš, L., Lehocký, M., Ozaltin, K., & Pištěková, H. (2023). Antibacterial Thin Films Deposited from Propane–Butane Mixture in Atmospheric Pressure Discharge. *International journal of molecular sciences*, *24*(2), 1706.

Dhanumalayan, E., & Joshi, G. M. (2018). Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE)—a review. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, *1*(2), 247-268. https://doi.org/10.1007/s42114-018-0023-8

Fu, Y., & Dudley, E. G. (2021). Antimicrobial-coated films as food packaging: A review. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, *20*(4), 3404-3437.

Gudkov, S. V., Li, R., Serov, D. A., Burmistrov, D. E., Baimler, I. V., Baryshev, A. S., Simakin, A. V., Uvarov, O. V., Astashev, M. E., Nefedova, N. B., Smolentsev, S. Y., Onegov, A. V., Sevostyanov, M. A., Kolmakov, A. G., Kaplan, M. A., Drozdov, A., Tolordava, E. R., Semenova, A. A., Lisitsyn, A. B., & Lednev, V. N. (2023). Fluoroplast Doped by Ag(2)O Nanoparticles as New Repairing Non-Cytotoxic Antibacterial Coating for Meat Industry. *Int J Mol Sci*, *24*(1). https://doi.org/10.3390/ijms24010869

Torres Dominguez, E., Nguyen, P. H., Hunt, H. K., & Mustapha, A. (2019). Antimicrobial coatings for food contact surfaces: Legal framework, mechanical properties, and potential applications. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, *18*(6), 1825-1858.

Zhang, S., Liang, X., Gadd, G. M., & Zhao, Q. (2021). A sol–gel based silver nanoparticle/polytetrafluorethylene (AgNP/PTFE) coating with enhanced antibacterial and anti-corrosive properties. *Applied Surface Science*, *535*, 147675.

ENDÜSTRİYEL MİKRODALGA FIRINLARDA HAVALANDIRMA KANAL GEOMETRİSİNİN ELEKTROMANYETİK BASTIRIMA VE BASINÇ KAYBINA OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Alper Keleşoğlu

Makine Mühendisliği Bursa Uludağ Üniversitesi
alper.kelesoglu@gmail.com

Özet

Çalışma kapsamında endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan 2450 MHz'de çalıştırılan bir mikrodalga fırında bal peteği, kare ve dairesel yapıdaki havalandırma kanallarının elektomanyetik bastırma performansı ve basınç düşüşü karşılaştırmalı ve teorik olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada değişken parametreler olarak kanaldaki delik çapı, delikten deliğe merkezi mesafe ve delik derinliğinin göz önünde bulunudurulmuştur. Bu parametrelerin değiştirilmesi ile elektromanyetik bastırma ile basınç kaybı arasındaki ilişki incelenmiştir. Bu amaçla Comsol Multiphysics v.5.2a üzerinde bir simülasyon modeli hazırlanmış ve sonuçlar literatürdeki teorik denklemlerle karşılaştırılmıştır. Hesaplanan değişkenler, artan delik çapı ve delikten deliğe mesafe ile basınç düşüşü ve elektomanyetik bastırma performansının sırasıyla azaldığını ve arttığını göstermiştir. Öte yandan, artan delik derinliği basınç düşüşünde azalmaya neden olurken elektomanyetik bastırma performansını artırmaktadır. Son olarak, dairesel şekilli havalandırma delikleri, basınç düşüşü ve elektomanyetik bastırma performansı göz önüne alındığında, diğerleri arasında en uygun geometrik şekil olarak bulunmuştur. Ayrıca literatürde belirtilen formüllerin elektromanyetik bastırma ve basınç düşüşü karakterini bazı durumlarda doğru saptayamadığı belirlenmiştir.

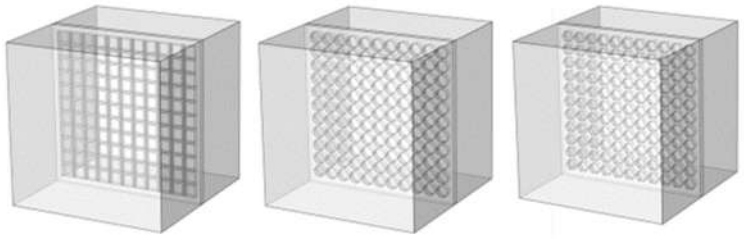
Problem Durumu

Mikrodalga fırınlar birçok endüstride özellikle kurutma amacıyla kullanılmaktadır. Geleneksel fırınlardan farklı olarak, mikrodalga fırınlar hacimsel ısıtma sağlar. Bu, malzemenin çekirdeğinin sıcaklığının yüzeyinden daha yüksek olmasına ve çekirdek ile yüzey arasında bir iç buhar basıncı farkına neden olur [1]. Basınç farkı nedeniyle, malzemeden su geçişi artar ve su molekülleri yüzeyde birikir. Bu nedenle, kurutma sırasında nemin fırın ortamından cebri hava akışı ile uzaklaştırılması gerekir [2]. Bu, fırın içindeki bağıl nemin korunmasını sağlar ve malzemeden nemin çıkarılmasına yardımcı olur. Hava akışı genellikle kapalı bir döngü olarak tasarlanır ve malzemeden alınan nem miktarı, doymuş havanın bir soğutma bataryası üzerinden geçirilmesiyle yoğunlaştırılır veya atmosfere salınır [3]. Havanın bu kapalı döngüsüne karşılık mikrodalga fırından fırın ortamına elektromanyetik dalga sızması istenmez [4]. Bu nedenle hava akışının fırına girdiği ve çıktığı bölgelerde hava akışına minimum karşı basınç oluşturacak ve aynı zamanda elektromanyetik alanı zayıflatarak fırın içerisinde tutabilecek havalandırma kanallarına ihtiyaç vardır [5]. Literatürde bu amaca hizmet eden birçok geometrik şekil ve hesaplama metodolojisi bulunmaktadır [4-8]. Yukarıda bahsedilen çalışmalarda, ekranlama yapısından kaynaklanan basınç kayıpları ve zayıflama arasındaki ilişki kavramsal olarak iyi

tanımlanmıştır, ancak neredeyse hiçbiri basınç kayıplarını ölçmemiştir. Bu çalışmada, en çok tercih edilen geometrik şekiller olan kare, bal peteği ve dairesel şekilli havalandırma delikleri, en çok kullanılan kurutma frekansı olan 2450 MHz altında elektromanyetik zayıflama ve basınç kaybı açısından incelenmiştir. Bu amaçla, bir delik boyutunun değişimi, delikten deliğe mesafe ve delik derinliği koruyucu yapısal değişken parametreler olarak seçilmiştir. Parametrik çalışma Comsol Multiphysics v.5.2a kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı, bu alanda çalışan mühendislere tasarım aşamasında yardımcı olmaktır.

Yöntem

Kavramsal havalandırma modeli Şekil 1'de gösterilmiştir. Kare, dairesel ve petek kalkanlar, [4]'te açıklandığı gibi 200 (mm) x 200 (mm) havalandırma kanalı açıklığına yerleştirilmiştir. [4]'ten farklı olarak havalandırma deliklerinin sayısı, basınç kaybını azaltmak amacıyla delik boyutuna bağlı olarak maksimum delik sayısı dikkate alınarak düzenlenmiştir. Araştırma için delik boyutu, delikten deliğe mesafe ve kalkanın delik derinliği fırının çalışma frekansının dalga boyu dikkate alınarak belirlenmiştir. Frekansın dalga boyu Denklem 1 ile bulunur.



Şekil 1. Farklı Geometrik Farklı Geometrik Şekiller için Simülasyon Modelleri.

$$\lambda_0 = \frac{c}{f} \tag{1}$$

Bu çalışmada, λ0/12, λ0/24, λ0/36, λ0/60 ve λ0/124'e karşılık gelen boyutlar seçilmiştir. Yatay ve dikey yönlerdeki delik sayısı, delik boyutu ve delikten deliğe mesafeye göre maksimum delik sayısı bulunarak belirlenmiştir. Simülasyonlar Tablo 1'de verilen parametrelerin tüm kombinasyonları için gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) analizi için ağ bağımsızlığı çalışması, programdaki varsayılan seçimler kullanılarak ağ kalitesi çok kaba, normal, ince ve çok ince olarak değiştirilerek yapılmıştır. Zaman ve frekans alanında gerekli çözünürlüğü sağlamak için elektromanyetik model ağ yapısı son derece ince olarak seçilmiştir.

Table 1. Simulation Input Parameters.

Parametre	Değer
Delik Çapı “d” (mm)	10,20, 5,10, 3,40
Delik Derinliği “t” (mm)	10,20, 5,10, 3,40, 2,04, 0,99
Delikten Deliğe Mesafe “l”(mm)	3,40, 2,04, 0,99
Frekans (MHz)	2450

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Elektromanyetik Bastırma Performansı

Dalga teorisine göre, dalganın yapının duvarları arasında saçılması ve dolayısıyla zayıflaması duvar yapısı tipine bağlıdır. Havalandırma kanalı içindeki yansıma oranı zayıflamayı belirler. Yapı içinde yansımaya izin veren petek şeklinin geometrik karmaşıklığı nedeniyle, diğerlerine göre daha iyi elektromanyetik bastırma performansı göstermiştir. Bununla birlikte, petek ve dairesel şekilli delik arasındaki fark neredeyse yok denecek kadar azdır. Üretim maliyetleri nedeniyle dairesel şeklin bal peteğine göre daha avantajlı olduğu ve bu nedenle dairesel şeklin seçilebileceği söylenebilir. Öte yandan, delik derinliği arttığında farklı geometrik şekiller arasındaki fark daha belirgin hale gelmektedir. Düşük kalınlıklarda geometrik şeklin etkisi önemli değildir. Derinlik değeri arttıkça ekranlama performansı doğrusal olarak artar. Ayrıca, delik boyutu azaldığında ekranlama performansındaki değişim oranı da artmaktadır. Delik boyutuna ve delikten deliğe mesafeye bağlı olan havalandırma deliklerinin gözenekliliği de ekranlama performansı üzerinde etkilidir. Kare şekli en gözenekli yapıya sahiptir, bu nedenle delikten deliğe mesafenin değişmesi bu tür bir şekil için ekranlama performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Teorik formüllerin, formüllerin içinde delikten deliğe mesafe teriminin olmaması nedeniyle gerçek ekranlama performansını temsil etmediği bulunmuştur. Şekilden, formüllerin delik çapı küçüldüğünde en iyi eşleşme özelliklerine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, ekranlamanın artan veya azalan eğilimini gösterme yeteneğine sahiptirler. Bu çalışmada ele alınan tüm geometrik şekiller için [8]'den elde edilen formüller kullanılmış ancak en uygun sonuçlar petek şekli için elde edilmiştir.

Basınç Düşüşü

Çeşitli geometrik şekillerin 10 m/s sabit hız altında delik çapı, delikten deliğe mesafe ve delik derinliğinin bir fonksiyonu olarak basınç düşüşü CFD analizi ile incelenmiştir. Beklendiği gibi, basınç düşüşü artan delik-delik mesafesi ve azalan delik çapı ile artmaktadır. Bu durum yapı üzerinde daha az gözenekliliğe neden olmakta ve karşı basınç akış yönünün tersine artmakta, dolayısıyla basınç düşüşü artmaktadır. Delik çapı 3,40 mm'ye eşit olduğunda eğri doğrusallığının değiştiğini not etmek ilginçtir. Bu değerde, tüm geometrik şekiller üstel eğrilere sahiptir. Ayrıca, delik derinliği küçüldüğünde, havalandırma deliğinin basınç düşüşü artmaktadır. Geometrik karmaşıklığın avantajı basınç düşüşü için geçerli değildir. Bu bağlamda, en küçük basınç düşüşü değerleri dairesel şekilli yapılar için elde edilmiştir. Ayrıca geometrik şekil için ne kadar fazla kenar varsa o kadar fazla basınç düşüşü meydana geleceği söylenebilir. Fan gücü, aynı akış hızında basınç düşüşü ile artar. Bu nedenle düşük basınç düşüşü daha küçük fan seçimine izin verir. Bu nedenle tasarım aşamasında daha kalın havalandırma deliği istenmelidir. Ekranlama performansından farklı olarak, [9]'dan elde edilen teorik basınç düşüşü denklemi tüm geometrik şekiller için iyi bir eşleşme göstermiştir. Denklem, dairesel şekil için simülasyonlardan elde edilen değerle neredeyse aynıdır.

Anahtar Kelimeler: Havalandırma Kanalları, Mikrodalga, Elektromanyetik Bastırma, Basınç Düşüşü

Kaynakça

[1]- Datta, A. and Rakesh, V. (2013), Principles of Microwave Combination Heating. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 12: 24-39.

[2]- Horikoshi, S., Schiffmann, R. F, Fukushima, J., & Serpone, N. (2018). *Microwave Chemical and Materials Processing: A Tutorial*. Gateway East, Singapore: Springer.

[3]- Metaxas, A. C., & Meredith, R. J. (1993). *Industrial Microwave Heating*. London, UK: P. Peregrinus on behalf of the Institution of Electrical Engineers.

[4]- Chikando, E. Bodette, E. Connor, S. & Archambeault, B. "Vent hole size analysis for high-frequency systems chassis design," 2010 IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility, 2010, pp. 813-818.

[5]- Jackman, T. Ju, W. Gisin, F. Duckett J. & Evans, J. "A comparison of air flow and shielding effectiveness of perforated enclosure panels," 1999 IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatability. Symposium Record (Cat. No.99CH36261), 1999, pp. 583-585 vol.2.

[6]- Rakshit, B. M. "Radio frequency shielding with aluminium honeycomb," 1995 International Conference on Electromagnetic Interference and Compatibility (INCEMIC), 1995, pp. 413-415.

[7]- Otoshi, T. Y. "A Study of Microwave Leakage through Perforated Flat Plates (Short Papers)," in IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, vol. 20, no. 3, pp. 235-236, Mar. 1972.

[8]- Won Lee, K., Chul Cheong, Y., Pyo Hong, I. & Gwan Yook, J., "Design Equation of Shielding Effectiveness of Honeycomb" 2005 Intelligent Systems Application to Power Systems, Seoul, Korea.

[9]- Stephan, P., Kabelac, S., Kind, M., Martin, H., Mews, D., & Schaber, K., 2010. VDI Heat Atlas. Springer-Verlag.

POLİÜRETAN REAKSİYONLARI VE ÜRÜN GRUPLARINA GENEL BAKIŞ

Gülistan Kaplan

Kimya Mühendisliği Baymel Yapı Kimya A.Ş.
gulistankaplan@baymelkimya.com

Özet

Günümüzde yaygın olarak kullanılan poliüretan (PU) köpükler, ilk olarak 1948'te Charles Adolph Wurtz tarafından sentezlenmiştir. Daha sonra, Alman bilim insanı Otto Bayer, ikinci dünya savaşı döneminde diol ile diizosiyanatı sentezlemesi neticesinde kauçuk formunda poliüretan köpük elde etmiştir ve böylelikle kullanımı yaygınlaşmıştır.

PU köpüklerin yapısına daha derinlemesine baktığımız zaman, diollerin yerini poliollerin aldığını ve içerisinde serbest halde hidroksil (OH) grubu olduğunu görmekteyiz. Diizosiyanatlarda ise serbest halde Azot-Karbon-Oksijen (NCO) grubu bulunmaktadır. Poliollerdeki OH grubu ile diizosinayatlarda bulunan açık uçlu NCO'lar bir araya gelerek ekzotermik reaksiyon neticesinde PU köpük formu oluşur.

PU köpük sentezi sırasında eğer ortamda su var ise, diizosiyanatın bir kısmı dioller ile birleşirken bir kısmı da su ile bir araya gelerek karbondioksit (CO_2) gazı çıkışını sağlar. Bu gaz çıkısı sayesinde gözenekli yapıda PU köpük formu elde edilmiş olur. Kullanım amacına göre çeşitli faaliyet alanlarında yerini alan PU köpükler, kullanım kolaylığı ve kolay uygulanabilir olması sebebiyle yalıtımdan otomotive, tekstilden sağlık alanına kadar birçok farklı sektörlerde karşımıza çıkmaktadır.

Problem Durumu

Poliüretan (PU) köpüklerin içerisinde bulunan bileşenlerden poliollerde yer alan serbest halde bulunan hidroksil (OH) değerine göre farklı fiziksel özellikte PU köpük üretmek mümkündür. Yapılan çalışmalara göre OH değeri 300'den yüksek ise, rijit adı verilen PU köpük elde edildiği görülmüştür. OH değeri 100 ile 300 arasında yer alıyorsa yarı-rijit formda PU köpük meydana gelirken OH değeri 25 ile 100'ün arasında yer alan poliollerle, diizosiyanatlar bir araya geldiğinde yumuşak (soft) PU köpük meydana gelir. Bu sebeple, faaliyet alanına göre hangi poliollerin kullanılacağı kritik rol oynamaktadır. Ayrıca, polioller kendi içlerinde ester ve eter yapı olmak üzere iki gruba ayrılır ve PU köpük sentezlenirken hangi yapıdaki poliolün kullanılmasını belirlemek bir diğer önemli faktörlerden birisidir.

Rijit sistemlerde, reaksiyon sırasında açığa çıkan karbondioksit (CO_2) gazının dışarıya çıkması istenilen bir durum değildir. Bu sebeple kapalı hücre adı verilen hücre yapısında olması gerekmektedir. Kapalı hücrelerde hücre duvarları kalın ve gaz çıkışını önlemek amacı ile esnek olmaması istenmektedir. Genellikle poliol grubu olarak eter yapı kullanılmaktadır. Yarı-rijit sistemlere baktığımız zaman içerisinde hem esnek yapı barındırırken hem de çok fazla şişmeyen yapılar kullanılmaktadır. Esnek PU köpüklerde ise reaksiyon sırasında meydana gelen gazın hücre çeperlerinden rahat bir şekilde ortamdan

uzaklaşması istenilir. Bu sebeple açık hücre adı verdiğimiz yapılar tercih edilir. Açık hücreler, gözenekli yapıyı oluştururken gaz çıkışını kolaylaştırır. Esnek yapılarda, gaz çıkışı istenildiği gibi tasarlanmaz ise PU köpükte çekme, büzüşme gibi istenmeyen formlar meydana gelir. Bu sebeple, sentezlenecek olan PU köpüklerde hücre yapıları önem teşkil etmektedir. Buna bağlı olarak, kullanım alanına göre üretilecek olan PU köpüklerde hücre yapılarının ne şekilde dizayn edilmesi gerektiği sentez sırasında göz önünde bulundurulmalıdır.

Yöntem

Yapılan bilimsel çalışmaların ve yayınlanan bilimsel makalelerin ışığında BAYMEL KİMYA YAPI A.Ş. AR-GE merkezi laboratuvarımızda yer alan teknik ekipmanımız ile sentezlemiş olduğumuz polyester, polyeter ve prepolimer ürün gruplarımızın analizi yapılmaktadır. Ayrıca, reaksiyonu başlatıcı katalizör paketimizin de analizleri yapılmaktadır. Öncelikle, BRUKER Alpha FTIR Spektroskopi ile PU sistemlerini oluşturan poliolün içerisinde yer alan serbest halde bulunan hidroksil OH değeri ve yapısı belirlenir. Aynı method sentezlediğimiz prepolimer içinde uygulanırken NCO değeri belirlenir. Bununla birlikte, METROHM 916 Tİ-TOUCH cihazımız ile prepolimer için yüzde NCO, METROHM 848 TİTRİNO PLUS analiz cihazımız ile de polyester için serbest halde OH değeri belirlenir. Katalizör için ise KARL FISCHER su cihazı ile yüzde su miktarı belirlenir.

PU köpük formunun oluşumunu ve reaksiyon profilini gözlemlemek için bardak testi uygulanır. Amaç, kullanılan poliolün izosiyanata göre en iyi oranı belirlemektir. Bulunan oranda kremleşme, jelleşme, dokunma ve yükselme zamanları belirlenir. Daha sonra ürün bazında belirlenmiş standart değerler ile karşılaştırılır. Aynı zamanda, laboratuvarımızda yer alan BROOKFIELD RHEOMETER VİSKOZİTE cihazı ile polyester poliolün viskozitesi, sentezlediğimiz prepolimerin visikozitesi BROOKFIELD AMETEX VİSKOZİTE ile ölçülür. Ayrıca, polyester ve prepolimer için asit ölçümü yapılmaktadır. Yapılan bütün analizlerin neticesinde istenilen özellikte ve kullanım alanına göre laboratuvarımızda ve büyük ölçekli pilot reaktörde gerekli poliol ve prepolimer sentezi yapılmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Poliüretan (PU) köpüklerin meydana gelmesi için içerisinde serbest halde hidroksil (OH) bulunduran polioller ile serbest halde Azot-Karbon-Oksijen (NCO) bulunduran prepolimer (diizosiyanat) bileşenlerinin olması gerekmektedir. Sentez sırasında prepolimerde yer alan Azot (N) atomu polioldeki Hidrojen (H) atomuna bağlanır. Böylelikle, köpürme anında bulunduğu kabın içerisindeki boşlukları da doldurarak üç (3) boyutlu ilerleme gözlemlenirken PU köpük formu oluşur. Ayrıca, PU köpük oluşurken dört (4) aşamalı bir süreç işler. Bunlar sırasıyla, kremleşme, jelleşme, dokunma ve yükselmedir. Reaksiyon sırasında gerçekleşen bu aşamalar kullanıcının isteğine göre Ar-Ge merkezimizde tasarlanabilmektedir. Bununla birlikte, kullanım alanına göre farklı fiziksel özelliklerde alternatif sunarken mevcut sistemlerde de geliştirme yapmaktayız.

PU köpüklerin kullanım alanları rijit, yarı-rijit ve esnek olmak üzere yapıları farklı olarak sentezlenmektedir. Örneğin, tahta görünümlü içerisinde hem köpük formu olan hem de elastomer

barındıran dekoratif amaçlı PU köpükler integral yapıdadır. Isı yalıtımı amacı ile kullanılmak istenilen PU köpük formları ise rijit formda olup kapalı hücre yapısına sahiplerdir. Ya da ayakkabı terlik gibi kullanıcıya konfor sağlaması beklenen PU köpüğün esnek (yumuşak) olması gerekir. Buna bağlı olarak da hücre yapısının esnek ve gözenekli olması istenilir. Bu sebeple, hücre yapısının tasarımı yapılırken reaksiyon sırasında ortaya çıkan karbondioksit (CO2) gazının rahat bir şekilde ortamı terk etmesi göz önünde bulundurulur. Bu sebeple, sentezlenecek olan polyester-polyeter polioller ile prepolimerin doğru oranda eşleşmesi ve reaksiyon profilinin istenilen özelliklere uygun olması için üretilen katalizör grubunun talebe yönelik dizayn edilmesi gerekmektedir. Bunun için, laboratuvarımızda var olan analiz yöntemlerimiz ile ürünlerin hızlı, doğru ve güvenilir bir şekilde test edilmesine olanak sağlar. Aynı zamanda, inovatif bir yaklaşım ile Baymel Kimya Yapı A.Ş. Ar-Ge merkezi olarak faaliyet alanına göre istenilen fiziksel özelliklerde ve PU köpük formlarının farklı alanlarda kullanımı için çözüm üretmekteyiz.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan Köpük, Ekzotermik Reaksiyon, Poliyol, Diizosiyanat, Poliüretan Ürünler

Kaynakça

1. https://www.turkchem.net/flame-retardant-kimrigid-pir-systems.html

2. https://www.emcelectronic.com/uploads/dosya/TSE_EN_13501-1.pdf

3.http://catider.org.tr/pdf/sempozyum9/18 YANGIN%20EMN%C4%B0YET%C4%B0%20ve%20CEPHE%20TASARIMI.pdf

4. https://iopscience.iop.org/article/ 10.1088/1755-1315/90/1/012187/meta

5. https://www.keskinso.com/Haber/1023/Pir-and-Pur-Poliuretan-Sandvic-Panel-Ozellikleri.html

6. https://www.pmpowermek.com/poliuretan.html

7. Erkin Akdoğan, "Farklı Katkı Maddelerinin Poliüretan Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Makine Mühendisliği, Pamukkale Üniversitesi, 2011"

8. Yasemin Karel, "Bitkisel Yağ Bazlı Polyol "

9. https://polen.itu.edu.tr/items/aa959655-501c-4ccd-a681-f0b9dbd563b3

10.http://www.plastik-ambalaj.com/tr/hakkimizda/kurumsal/119-plastik-ambalaja-makale/2699-polimerik-koepuekler-koepuek-morfolojisi

11. Sami Erol, "Esnek Poliüretan Sünger Üretim Teknolojisi ve Üretim Sisteminde Sıcaklık Dağılımının Modellenmesi" Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 1988

12. https://www.turkchem.net / poliuretan-kopuk-sistemlerinde- hucre-acicilari.html

13. https://chemmedia.s3.useast1.amazonaws.com/putechcomposites/67/mobile/index.html#p=20

14. https://chemmedia.s3.us east1.amazonaws.com/putechcomposites/68/mobile/index.html#p=1

15. https://chemmedia.s3.us east1.amazonaws.com/putechcomposites/68/mobile/index.html#p=28

16. Nuno V. Gama, Artur Ferreira, and Ana Barros-Timmons, "Polyurethane Foams: Past, Present, and Future ".

17. Lee, S.-T.; Ramesh, N.S. Polymeric Foams: Mechanisms and Materials; CRC Press: New York, NY, USA, 2004.

18. Titow, W.V. PVC Technology; Rapra Technology Ltd.: Shawbury, UK, 2001; p. 146, ISBN 1859572405.

19. Sharmin, E.; Zafar, F. Polyurethane: An Introduction; InTech: London, UK, 2012.

20. Gama, N.V.; Soares, B.; Freire, C.S.R.; Silva, R.; Neto, C.P.; Barros-Timmons, A.; Ferreira, A. Bio-based polyurethane foams toward applications beyond thermal insulation. Mater. Des. 2015, 76, 77–85.

21. Cordeiro, N.; Belgacem, M.N.; Gandini, A.; Pascoal Neto, C. Urethanes and polyurethanes from suberin 2: Synthesis and characterization. Ind. Crops Prod. 1999, 10, 1–10.

POLİÜRETAN KÖPÜK SİSTEMLERİNDE HÜCRE YAPILARI VE HÜCRE AÇICILARININ ÖNEMİ

Gülistan Kaplan

Kimya Mühendisliği Baymel Yapı Kimya A.Ş.
gulistankaplan@baymelkimya.com

Özet

Poliüretan (PU) köpükler, termoplastik ve termoset olarak iki farklı özellikte sentezlenebilir. Termoplastik özellikte olan PU'lar sıvı haldeki polimer karışımıyla köpüklendirilir. Uygun bir kalıpma yöntemi ile de şekil verilir. Bu yapıdaki PU'lar sıcaklık ile tekrar işlenebilir, doğrusal ve kristalinitesi yüksektir. Genellikle, otomotiv, tekstil kaplamaları gibi alanlarda kullanılır. Termoset poliüretanlar ise izosiyanat ile katkı maddelerinin bulunduğu reçineler köpüklendirilerek elde edilir. Yumuşak ya da sert segmentte farklı kullanım alanlarına uygun şekilde tasarlanarak sentezlenir ve çapraz bağlıdır.

PU köpük formunun oluşabilmesi için temel iki ana bileşen vardır. Bunlar polioller ile diizosiyantlardır. Poliollerde bulunan Hidrojen (H) ile diizosiyanatlarda bulunan Azot (N) birbirine bağlanır ve ekzotermik reaksiyon sonucunda katı formda PU köpük elde edilir. Genellikle, termoset özelliğe sahip olan PU'lar gözenekli yapıdadırlar. Reaksiyon sırasında izosiyanatın bir kısmı poliol ile tepkimeye girerken bir kısmı da şişirici olan su ile tepkimeye girer. Böylelikle, karbondioksit CO2 gazı açığa çıkar. Açığa çıkan gazın PU'dan çıkması ve yerinin hava ile dolması neticesinde gözenekli yapılar oluşur. Gözenekli yapıların, azlığı ya da fazlalığı PU'ın fiziksel özelliğini belirlemektedir. Sert poliüretanlarda gözenek yapısı az ve sıkı iken yumuşak yapıdaki PU'larda gözenekli yapı bir hayli fazladır. İstenilen özellikte PU köpük tasarlamak için gözenek yapılarını hücre açıcı adı verilen katkı maddeleri kullanarak kontrol altına almak mümkün.

Problem Durumu

Poliüretan (PU) köpük sentezlenirken karbondioksit (CO_2) gazı açığa çıkmasına neden olur. Eğer, açığa çıkan gaz rahat bir şekilde ortamı terk edemezse PU köpüğün içerisine hapsolur. Bu da, nihai ürünün çökmesine, büzüşmesine sebep olmakla birlikte yapıda oluşan hücrelerin bütünleşmesine ve deforme olmasına neden olur. Örnek olarak, gözenek yapısı iyi tasarlanmamış ısı yalıtımı amacı ile kullanılan sert köpüklerde gaz çıkışının yeteri kadar olmadığı durumda PU köpüğün ısıyı yalıtma performansı azalarak enerji kullanımının artmasına neden olacaktır. Bu da mali açıdan istenmeyen bir durum olacaktır. Bu sebeple, yapının sert ya da yumuşak olması fark etmeksizin gözenekli olması gerekmektedir. Elbette, gözenek miktarı istenilen fiziksel özelliğe göre değişmekteyken gaz salınımı her iki yapıda da olmalıdır. Bundan dolayı, hücre açıcı özellikte katkı maddeleri kullanmak faydalı olacaktır. Bu katkı maddeleri, gözenek yapısını, hücre duvarlarını ve aralarındaki mesafeyi kontrollü bir şekilde tasarlamaya yardımcı olur. Çünkü hücre açıcılar hücre zarının daha esnek olmasını sağlayarak gaz

çıkışının rahat bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Böylelikle, nihai ürünün kalitesinin artmasının yanı sıra kullanım ömrü de uzamış olacaktır.

Yöntem

Yapılan bilimsel çalışmaların ve yayınlanan bilimsel makalelerin ışığında BAYMEL KİMYA YAPI A.Ş. AR-GE merkezi laboratuvarımızda bulunan donanımlı ekipmanlarımız ile üretilen köpük formun yanı sıra köpüğün bileşenlerini oluşturan poliol, kataliz ve prepolimer (izosiyanat) hammaddelerin analizi yapılmaktadır. Öncelikle, her bir bileşenin kendi içerisinde standart kontrolleri yapılır. Bunların başında, BRUKER Alpha Foruier Transform Infrared Spektroskopi yardımı ile hammaddelerin görüntülemesi yapılır. Oluşturulan kalibrasyon methodu ile poliollerin Hidroksil (OH) değeri, prepolimerin serbest halde bulunan NCO değeri belirlenir. Aynı şekilde kataliz de görüntülenir ve ürün doğrulanır. Daha sonra bardak testi dediğimiz analiz methodu ile poliol, katalizör karışımına uygun gelen izosiyanat oranı belirlenir. Bulunan oranda, 65-66 °C' de kalıp dökülür. Dökülen kalıbın sertliğine en az 24 saat sonra bakılır. Çünkü PU köpükler yaşayan formlar olup 24 -72 saat tam olgunlaşması için beklemek gerekmektedir. Daha sonra dökülen kalıpların yanal alanından kesit alınarak gözenek yapısı önce çıplak göz ile kontrol edilir. Daha sonra BAYMEL KİMYA YAPI A.Ş. ile işbirliği protokolü imzalamış olduğumuz Adıyaman Üniversitesi Merkezi Laboratuvardaki ZEISS&EVO LS 10 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı kullanılıp gözenek yapıları, hücre duvarları görüntülenir. Gerekli görüldüğü takdirde reçetelerde revizyon yapılır ve ürün geliştirmesi yapılır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Poliüretan (PU) köpükler, kullanım alanına göre rijit, yarı rijit ve yumuşak yapılarda olmak üzere farklı fiziksel özelliklerde sentezlenir. Genellikle termoset olan PU köpükler gözenekli yapıya sahiptir. Çünkü PU köpük sentezlenirken izosiyanatın bir kısmı poliol ile tepkimeye girerken bir kısmı da su ile tepkimeye girer ve karbondioksit CO_2 gazı oluşur. CO_2 gazının difüzyon hızı havadan 15 kat fazladır. Bu sebeple, gazın köpüğü terk etmesi sırasında arkasında bıraktığı boşluk hava ile dolar. Bunun neticesinde gözenek meydana gelir. Fiziksel özelliği ister sert olsun ister yumuşak içerisinde gözenek barındırmaktadır. Ancak, tahmin edileceği gibi sert köpüklerde gözenek miktarının az olması beklenirken yumuşak olanlarda da gözenek miktarı fazladır. Buna paralel olarak, istenilen özellikte PU köpük elde etmek için gözenek yapısının oluşumu reaksiyon süresince kontrol edilebilir. Gözeneklerin açık, hücre duvarlarının esnek olması ve hücreler arasındaki mesafenin ayarlanması ile CO_2 gazının salınmasını kolaylaştıran katkı maddeleri kullanılır. Bu katkı maddelerinin başında hücre açıcı özelliğe sahip malzemeler yer almaktadır. Hücre açıcı malzemenin doğru miktarda kullanımı ile gözenekleri daha açık ya da daha kapalı bir yapı sentezlemek mümkün. Böylelikle, sert ile yumuşak arasında farklı skalalarda ürün elde edilir. Ürün yelpazesi genişlerken, sentezlenen PU köpüklerin hücre duvarı ve yapısının sağlamlığı ürün kalitesini de arttırmaktadır. Aksi halde, hücre açıcı miktarının optimum şekilde tasarlanmadığı senaryoyu ele aldığımızda sentez sırasında açığa çıkan CO_2 gazı, hücreler kapalı olduğu için ya da hücre çeperleri yeteri kadar esnek olmadığı için ortamdan istenilen zamanda uzaklaşamayacak. Böylelikle, PU köpüğün içerinde kalarak çekme, büzüşmeye neden olacaktır. Yapısında deformasyon oluşacak olan köpüğün kalitesi de zayıflayacaktır. Bu sebeple, hücrelerin, gözeneklerin tasarımı son derece kritik olup üzerinde çalışmaların devam etmesi gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan Köpük, Polyester – Polieter Poliol, Prepolimer, Diizosiyanat, Hücre Yapısı, Hücre Duvarı, Hücre Açıcılar

Kaynakça

1. https://www.turkchem.net/flame-retardant-kimrigid-pir-systems.html
2. https://www.emcelectronic.com/uploads/dosya/TSE_EN_13501-1.pdf
3. https://www.keskinso.com/Haber/1023/Pir-and-Pur-Poliuretan-Sandvic-Panel-Ozellikleri.html
4. https://www.pmpowermek.com/poliuretan.html
5. Gama, N.V.; Soares, B.; Freire, C.S.R.; Silva, R.; Neto, C.P.; Barros-Timmons, A.; Ferreira, A. Bio-based polyurethane foams toward applications beyond thermal insulation. Mater. Des. 2015, 76, 77–85. [
6. Cordeiro, N.; Belgacem, M.N.; Gandini, A.; Pascoal Neto, C. Urethanes and polyurethanes from suberin 2: Synthesis and characterization. Ind. Crops Prod. 1999, 10, 1–10.
7.
8. Erkin Akdoğan, “Farklı Katkı Maddelerinin Poliüretan Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Makine Mühendisliği, Pamukkale Üniversitesi, 2011”
9. Yasemin Karel, “Bitkisel Yağ Bazlı Polyol ”
10. https://polen.itu.edu.tr/items/aa959655-501c-4ccd-a681-f0b9dbd563b3
11. http://www.plastik-ambalaj.com/tr/hakkimizda/kurumsal/119-plastik-ambalaja-makale/2699-polimerik-koepuekler-koepuek-morfolojisi
12. Sami Erol, “Esnek Poliüretan Sünger Üretim Teknolojisi ve Üretim Sisteminde Sıcaklık Dağılımının Modellenmesi” Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 1988
13. https://www.turkchem.net / poliuretan-kopuk-sistemlerinde- hucre-acicilari.html
14. https://chemmedia.s3.useast1.amazonaws.com/putechcomposites/67/mobile/index.html#p=20
15. https://chemmedia.s3.us east1.amazonaws.com/putechcomposites/68/mobile/index.html#p=1
16. https://chemmedia.s3.us east1.amazonaws.com/putechcomposites/68/mobile/index.html#p=28
17. Nuno V. Gama, Artur Ferreira, and Ana Barros-Timmons, "Polyurethane Foams: Past, Present, and Future ".
18. Lee, S.-T.; Ramesh, N.S. Polymeric Foams: Mechanisms and Materials; CRC Press: New York, NY, USA, 2004.
19. Titow, W.V. PVC Technology; Rapra Technology Ltd.: Shawbury, UK, 2001; p. 146, ISBN 1859572405.
20. Sharmin, E.; Zafar, F. Polyurethane: An Introduction; InTech: London, UK, 2012.

TÜRKİYE KÖKENLİ ÇÖREK OTU TOHUMLARINDAN TİMOKİNON ELDESİ, SAFLAŞTIRILMASI VE ENKAPSİLASYONUNUN İNCELENMESİ

Ezgi Ece Sancaktar, Banu Kocaağa & Melek Tüter*

Kimya Mühendisliği İstanbul Teknik Üniversitesi
tuter@itu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, Denizli ve Balıkesir yöresinde yetişen çörek otu tohumlarından uçucu yağların ekstrakte edilerek biyolojik olarak aktif bir molekül olan timokinonun (TK) yüksek bir verim ve saflıkta elde edilmesi, biyoyararlanım oranını arttırmak için enkapsüle edilerek ilaç haline getirilmesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Çörek otu tohumlarından uçucu yağlar, öğütülmüş tohumların Clevenger aparatı ile doğrudan su distilasyonuyla ve çözücü ekstraksiyonuyla (hekzan, metanol) elde edilen sabit yağın su distilasyonu yapılarak elde edilmiştir. Denizli yöresi öğütülmüş çörek otu tohumlarının su distilasyonu çalışmalarında, öğütülmüş tohumlar 24 saat suda bekletildikten sonra 1:8 tohum su oranında distilasyona tabi tutulmuş ve uçucu yağ verimi % 0,076 olarak bulunmuştur. Hekzan (soxhlet) ve metanol (soğukta) kullanılarak elde edilen sabit yağın 1:8 yağ/su oranında gerçekleştirilen distilasyonuyla en yüksek uçucu yağ verimi, hekzan ile elde edilen sabit yağdan % 0,432 olarak bulunmuştur. Balıkesir yöresinden temin edilen çörek otu tohumu sabit yağından (hekzan ile soxhlet ekstraksiyonu) elde edilen uçucu yağ verimi ise % 0,067 olarak bulunmuştur.

Çörek otu uçucu yağından TK'nin saflaştırılması için kolon kromatografisi uygulanmıştır. Denizli yöresi tohumlarının uçucu yağında %90.03 saflıkta, % 48,81 oranında TK bulunduğu belirlenmiştir.

Elde edilen TK'nın farklı yöntemler (karbon nanotüp, poliüretan film, PEG3000) kullanılarak enkapsülasyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve en iyi sonuç PEG3000 ile yürütülen çalışmalar sonucunda elde edilmiştir.

Problem Durumu

Kanser, günümüzde Türkiye'de ve dünyada en çok rastlanılan hastalıkların başında gelmektedir. Kanser tedavisi hastalar için oldukça yıpratıcı bir süreçtir. Kemoterapi gören hastalarda, halsizlik, ağrı, bulantı, kusma, saç dökülmesi, cilt problemleri, nörolojik problemler gibi birçok yan etki gözlenmektedir. Bu nedenle, kanser tedavilerinde kullanılabilecek doğal içerikli, vücutta yan etki yaratmayacak veya uygulanan tedavilerde yan etkileri minimuma indirebilecek ilaçlara ihtiyaç duyulmaktadır [1].

Nigella Sativa, yaygın olarak bilinen ismiyle çörek otu, Afrika, Orta Doğu ve Akdeniz ülkelerinde yetişen, tohumlarından çoğalan, otsu bir bitkidir. Sağlığa faydaları çok uzun zamandır bilinen çörek otu, 2000 yıldan uzun süredir Ortadoğu ve Uzak doğuda doğal ilaç olarak kullanılmaktadır. Çörek otu tohum

olarak ekmek, peynir, börek gibi gıdalarda çeşni olarak kullanılırken yağı ise geleneksel olarak birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. İştah kaybı, kusma, ödem, baş ağrısı, migren, nefes darlığı ve çeşitli deri rahatsızlıklarında tedavi edici etkileri görülmüştür [2]. Şifalı bitki olarak tanımlanan çörek otunun farmakolojik etkileri, son yıllarda sıklıkla araştırmalara konu olmaktadır. Yapılan çalışmalarda çörek otunun, antihipertansif, antidiyabetik, diüretik, analjezik, antimikrobiyal, antioksidan, hepatoprotektif,anti-inflamatuar ve kansere karşı etkileri olduğu belirlenmiştir [3]. Sağlığa faydalı biyolojik aktivitelerden sorumlu olan bu maddenin, çörek otu uçucu yağında bulunan ana biyoaktif bileşen olan timokinon (2-izopropil-5-metil-1,4-benzokinon) olduğu belirlenmiş ve kanserojen etkileri üzerine pek çok çalışma yapılmıştır [4,5]. Çörek otu tohumunda %36-38 oranında sabit yağ, %0.4-2.5 oranında uçucu yağ bulunmaktadır. Uçucu yağda ise yaklaşık %20-60 oranında timokinon bulunmaktadır [6].

Bu çalışmada doğal bir fitokimyasal olan TK molekülünün, ülkemizde yetişen çörek out tohumlarının uçucu yağından en uygun yöntemle elde edilmesi, saflaştırılması ve vücut içerisindeki biyoyararlanımının arttırılması için uygun bir enkapsülasyon yönteminin araştırılması üzerine çalışmalar yürütülmüştür [7,8,9]. Ayrıca yapılan bu çalışma ile ülkemizde yüksek miktarlarda üretimi yapılan çörek otu bitkisinden katma değerli bir ürün elde edilmesiyle hem ülkeye ekonomik açıdan yarar sağlanması, hem de kanser tedavisinde hastaların yaşadıkları sıkıntıların azaltılması yönünde bir adım atılması da hedeflenmiştir.

Yöntem

Denizli ve Balıkesir yörelerinden temin edilen çörek otu tohumlarından uçucu yağ eldesi ve bu uçucu yağdan timokinonun saflaştırılarak enkapsüle edilmesini kapsayan bu çalışmada önce çörek otu tohumlarından yüksek verimle uçucu yağ elde etmek için dört farklı yöntem denenmiştir. Bu yöntemlerden ikisi tohumların doğrudan su ile yapılan distilasyonu, diğer ikisi ise çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen sabit yağların su ile gerçekleştirilen distilasyonudur. Distilasyon işlemi Clevenger ve basit distilasyon düzeneklerinde gerçekleştirilmiştir. Çözücü ekstraksiyonları ise Soxhlet ekstraksiyonu ve ortam sıcaklığında ekstraksiyon yöntemleriyle gerçekleştirilmitir. Uçucu yağ verimine etki eden tohum/su oranı ve tohumların önceden suda bekletilerek distilasyona tabii tutulması gibi etkenler incelenmiştir.

Çörek otu uçucu yağından TK molekülünün saflaştırılması, kolon kromatografisi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kolon 20 mm iç çapında ve 37 cm uzunluğundadır. Yürütücü sistem olarak hekzan/etil asetat (15:1) çözücü sistemi kullanılmıştır. Elde edilen sarı kristal maddenin UV analizi yapılarak, timokinonun saflık yüzdesi belirlenmiştir.

Elde edilen timokinonun farklı yöntemler (karbon nanotüp, poliüretan film, Polietilen GlikolPEG3000) kullanılarak enkapsülasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. pH 2,3 ve 6,4 olmak üzere iki farklı ortamda yapılan *in vitro* ilaç salım çalışmaları UV spektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Timokionun 72 saatlik süre içerisinde kontrollü ve pH'dan bağımsız olarak salım çalışmaları incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, ülkemizde yetişen çörek otu tohumlarından biyolojik olarak aktif bir molekül olan timokinonun (TK) maksimum verimle elde edilmesi ve enkapsüle edilerek ilaç haline getirilmesi amaçlanmış ve bu amaçla doğrultusunda çalışmalar yürütülmüştür. Çörek otu tohumlarından TK'nin içerisinde bulunduğu uçucu yağı yüksek verimle elde etmek için farklı ekstraksiyon yöntemleri ve parametreleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, tohumlardan doğrudan distilasyon ve çözücü ekstraksiyonundan elde edilen sabit yağdan distilasyon olmak üzere iki grupta incelenen yöntemlerden en yüksek uçucu yağ verimine sahip sistem, soxhlet ekstraksiyonunu takiben gerçekleştirilen basit distilasyon olarak belirlenmiştir. Soxhlet ekstraksiyonunda çözücü olarak hekzan kullanılmıştır ve işlem süresi 6 saattir. Basit distilasyonda ise 1:8 sabit yağ/su oranı ile gerçekleştirilen 6 saatlik işlem en yüksek verimi sağlamıştır. Bu sistem ile elde edilen uçucu yağ verimi % 0,432 olarak bulunmuştur. Denizli ve Balıkesir bölgelerine ait tohumlar yağ verimi açısından karşılaştırılmış ve Denizli tohumlarının uçucu yağ oranı % 0,432 iken, Balıkesir tohumlarında bu oran % 0,067 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre uçucu yağ miktarının tohumların yetiştiği bölgelere göre önemli ölçüde değişiklik gösterdiği söylenebilir. Kolon kromatografisiyle saflaştırılan TK molekülünün, uçucu yağ içerisinde % 48,81 oranında bulunduğu belirlenmiştir. Timokinonun aktif olarak tedavi amaçlı kullanılmasının önündeki en büyük engel suda çözünmediğinden biyoyararlanım oranının düşük olmasıdır. Elde edilen TK'nin ilaç haline getirilebilmesi için üç farklı enkapsülasyon yöntemi denenmiştir. Karbon nanotüp (KNT) ile yapılan çalışmada, enkapsülasyon verimi % 5,24 olarak hesaplanmıştır. KNT'ler, son yıllarda ilaç taşıyıcı sistem olarak birçok çalışmada kullanılmaya başlanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle, ileriye dönük çalışmalarda enkapsülasyon verimine etki edebilecek parametreler incelenebilir ve TK'nin yüksek verimle KNT'ler içerisine enkapsüle edilmesi için gerekli optimizasyon çalışmaları yapılabilir. TK molekülünün Poliüretan (PU) filmlere yüklenmesi için çalışmalar yürütülmüştür. Çözücü olarak etanol kullanıldığında ilaç yükleme oranının çok düşük olduğu görülmüş, etanol-su (1:1) çözücü sisteminde ise 72 saatte % 22,5 enkapsülasyon verimi elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada, ilaç yüklemede kullanılan çözücünün enkapsülasyon verimini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. İleride yapılacak çalışmalarda, farklı çözücü sistemlerinin ve sıcaklık, pH gibi parametrelerin TK'nin PU disklere yüklenmesi üzerindeki etkileri incelenebilir. Etanol-su çözeltisindeki su oranı (TK' nin çökmesine neden olmayacak kadar) arttırılabilir. Polietilenglikol (PEG)-PEG3000 kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde % 84,3 enkapsülasyon verimi elde edilmiştir. pH 2.3 ve 6.4 tampon çözeltileri ile yapılan ilaç salım testlerinde ise, 72 saat içerisinde sırasıyla % 62,4 ve % 61 oranında ilaç salımı gerçekleşmiştir. Bu yöntem, enkapsülasyon denemeleri arasında en iyi sonuç veren yöntem olmuştur. Farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG kullanılarak ve farklı yüzey aktif maddeler ile enkapsülasyon verimi arttırılabilir.

Anahtar Kelimeler: Nigella Sativa, Çörek Otu, Timokinon, Enkapsülasyon, Ekstraksiyon

Kaynakça

1. Karabulutlu,Ö. (2009). Kemoterapi alan hastalarda semptom yönetimi ve yaşam kalitesinin sürdürülmesi. İstanbul Üniversitesi Florence Nightingale Hemşirelik Dergisi, 17(3), 218-225.

2. Uras, Ş. S. 2009. "Nigella Sativa L. (Ranunculaceae) Bitkisi Üzerinde Farmakognozik Araştırmalar", Mersin Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
3. Yessuf, A. M. 2015. "Phytochemical Extraction and Screening of Bio Active Compounds from Black Cumin (Nigella Sativa) Seeds Extract", American Journal of Life Sciences, 3(5), 358-364.
4. Gali-Muhtasıb, H., Diab-Assaf, M. Boltze, C., Al-Hmaira, J., Hartig, R. Roessner, A., & Schneider-Stock, R. (2004). Thymoquinone extracted from black seed triggers apoptotic cell death in human colorectal cancer cells via a p53-dependent mechanism. International Journal of Oncology, 25, 857-866.
5. Ballout, F., Habli, Z., Rahal, O. N., Fatfat, M., Gali-Muhtasib, H. 2018. "Thymoquinone based nanotechnology for cancer therapy: promises and challenges", Drug Discovery Today, 23(5), 1089-1098.
6. Belete, Y., Dagne, E. 2014. "HPTLC Assay of Thymoquinone in Black Seed and Black Seed Oil (Nigella Sativa Linn) and Identification of Thymoquinone Conversion with UV-Vis", Journal of Drug Delivery & Therapeutics, 4(4), 5-9.
7. Cellat, K. (2011). Bazı endemik bitkilerin uçucu yağ bileşenlerinin ekstrakte edilmesi ve içeriklerinin araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
8. Kılıç, A. (2008). Uçucu yağ elde etme yöntemleri. Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 10(13), 37-45.
9. Jogi, H., Maheshwari, R., Raval, N., Kuche, K., Tambe, V., Mak, K., Pichika, M. R., & Tekade, R. K. (2018). Carbon nanotubes in the delivery of anticancer herbal drugs. Nanomedicine (Lond.), 13(10), 1187-1220.

TRİBÜTİL FOSFAT/DİİZOBÜTİL KETON İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN PROTOKATEŞİK ASİDİN REAKTİF EKSTRAKSİYONU

Esma Baykal*, Aslı Gök & Şah İsmail Kırbaşlar

Kimya Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
esma.bykltr@gmail.com

Özet

Yapılarında −COOH grubu bulunduran organik asitlere karboksilik asitler denir. Hammadde veya katkı maddesi olarak ilaç ve kimya endüstrisinde geniş kullanım alanına sahiptirler. Bir fenolik asit olan protokateşik asit (PCA) plastiklerin ve polimerlerin bir öncüsüdür. Gıdanın korunması için biyobazlı film olarak uygulama alanı bulur. Ayrıca ilaç ve gıda endüstrileri için bir bileşen oluşturur. Bu çalışmada, diizobütil keton (DİBK) kullanılarak tribütil fosfat (TBP) varlığında protokateşik asidin sulu çözeltilerden reaktif ekstraksiyonu için farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Başlangıç asit konsantrasyonu, su faz: organik faz oranı ve sıcaklık değerleri değiştirilerek deneyler yapılarak optimum değerlerin bulunması amaçlanmıştır. Sıcaklık çalışmaları sonucunda termodinamik hesaplamalarla, entalpi (ΔH) değeri negatif hesaplanmıştır. Negatif olması reaksiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ise çalışılan sıcaklıklarda negatif değerler vermiştir. Bu da reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. En iyi ekstraksiyon verimi 0,01 mol/L başlangıç asit konsantrasyonu ve 3:5 su faz: organik faz oranında yapılan çalışmada %99,01 değeriyle elde edilmiştir. Sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmalar sonuçlarında ise en yüksek verim 20 ˚C sıcaklıkta, 0,01 mol/L başlangıç asit konsantrasyonuyla yapılan çalışmada %95,59 değeriyle elde edilmiştir.

Problem Durumu

Protokateşik asit (3,4-dihidroksibenzoik asit) (PCA) doğada yaygın olarak dağılmış basit bir fenolik bileşiktir. Diğer birçok basit fenolik asit gibi, protokateşik asit hemen hemen tüm bitkilerde bulunur ve bu nedenle insan diyetinin çok yaygın bir bileşenidir [1]. PCA, normalde antosiyaninler ve prosiyanidinler gibi karmaşık polifenollerin ana metabolitlerinden biridir. Sebze ve meyvelerde yüksek konsantrasyonlarda bulunur ve hayvanlar ve insanlar tarafından emilir. Protokateşik asit, antioksidan, antienflamatuar, nöroprotektif, antibakteriyel, antiviral, antikanser, antiosteoporotik, analjezi, yaşlanma karşıtı faaliyetler, metabolik sendromdan korunma ve karaciğer, böbrek ve üreme fonksiyonlarının korunması dahil olmak üzere çok çeşitli farmakolojik aktivitelere sahiptir [2]. Kardiyak disfonksiyon ve diyabetin neden olduğu biyokimyasal değişikliklerin tersine çevrilmesinde ve obezite ile ilişkili metabolik bozuklukların azaltılmasında önemli bir rol oynar [3].

Çözünen ve reaktan molekülleri arasındaki kimyasal reaksiyona bağlı olan reaktif ekstraksiyon yöntemi, etkili bir ayırma yöntemidir. Çünkü istenen bileşen, yüksek saflık, yüksek seçicilik, fermantasyon

işleminin etkili pH kontrolü, düşük isteğe bağlı bileşen düzenlemesi ve düşük enerji kullanımı ile elde edilebilir [4, 5]. Bu nedenle, reaktif ekstraksiyon yöntemi kullanılarak sulu fazlardan organik asitlerin arıtılması konusunda çok sayıda araştırma yapılmıştır [6-8]. Raporlanan araştırmalarda, ekstraksiyon sistemi üzerinde örneğin başlangıç asit miktarlarının etkisi, seyrelticilerin etkisi, pH'ın etkisi vb. incelenmiştir.

Bu çalışmada reaktif ekstraksiyon için reaktan olarak TBP seçildi. Literatürde PCA ile ilgili TBP/DİBK kombinasyonuyla reaktif ekstraksiyon çalışması bildirilmemiştir.

Yöntem

PCA çözeltisi farklı konsantrasyonlarda (0,01 mol/L – 0,005 mol/L – 0,0025 mol/L) destile su ile hazırlandı. Reaktif ekstraksiyon için organik faz tribütil fosfat (TBP) ve çözücü olarak diizobütil keton (DİBK) kullanılarak farklı oranlarda hazırlandı ve denendi.

Hazırlanan PCA çözeltisi ve organik fazlar farklı su faz: organik faz oranlarında (1:5 – 3:5 – 5:5) bir erlen içerisinde karıştırıldı ve bir çalkalayıcı içerisine alınarak 120 rpm'de 25 ˚C'de 2 saat boyunca çalkalandı. Sıcaklık çalışmaları 20 ˚C, 25 ˚C, 30 ˚C, 35 ˚C ve 40 ˚C'de 3 farklı konsantrasyondaki PCA çözeltisiyle, optimum TBP miktarıyla (~0,74 mol/L) 1:1 oranında gerçekleştirildi. Faz ayrımı için bir santrifüj cihazında 4000 devirde 10 dakika santrifüjlendi. Ekstraksiyon sonrası sulu fazdaki asit konsantrasyonu bir UV/Vis Spektrofotometre yardımıyla 251 nm'de alınan ölçümlerle elde edildi. Dağılım katsayısı (K_D), ekstraksiyon verimi (%E) ve yükleme faktörü (Z) değerleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı:

$$K_D = C_A\,(org) / C_A\,(aq) \quad (1)$$

$$\%E = (1 - (C_A\,(aq) / C_{Ao})) \times 100 \quad (2)$$

$$Z = C_{A\,(org)} / C_{B\,(org)} \quad (3)$$

$C_{A\,(org)}$: Ekstraksiyon sonrası organik fazdaki asit konsantrasyonu

$C_{A\,(aq)}$: Ekstraksiyon sonrası su fazındaki asit konsantrasyonu

$C_{B\,(org)}$: Organik fazdaki reaktan konsantrasyonu

C_{Ao} : Su fazındaki başlangıç asit konsantrasyonu

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada PCA'nın sulu çözeltilerden kazanımı için TBP/DİBK reaktan/çözücü karışımıyla reaktif ekstraksiyon yöntemi denendi. Farklı başlangıç asit konsantrasyonu, su faz: organik faz oranı ve sıcaklık denemeleri yapılarak farklı parametrelerin etkisi incelendi. Başlangıç asit konsantrasyonu için 0,01 mol/L, 0,005 mol/L ve 0,0025 mol/L değerleri, su faz: organik faz oranları için 1:5, 3:5 ve 5:5 oranları

çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda; 0,01 mol/L başlangıç PCA konsantrasyonu için en iyi sonuç 3:5 su faz: organik faz oranında yapılan çalışmada K_D=100,023 ve %E=99,01 değerleriyle elde edildi. 0,005 mol/L için en iyi sonuç 5:5 oranında K_D=42,964 ve %E=97,73 değerleriyle elde edildi. 0,0025 mol/L için en iyi sonuç 5:5 oranında K_D=54,210 ve %E=98,19 değerleriyle elde edildi. Tüm sonuçlar incelendiğinde PCA'nın sulu çözeltilerden giderimi için en iyi sonucun %99,01 verimle 0,01 mol/L başlangıç asit konsantrasyonu ve 3:5 su faz: organik faz oranı ve 1,841 mol/L TBP konsantrasyonuyla elde edildiği görüldü.

Sıcaklık çalışmaları 3 farklı başlangıç PCA konsantrasyonuyla, optimum TBP miktarıyla (~0,74 mol/L), 1:1 su faz: organik faz oranında 20 ˚C, 25 ˚C, 30 ˚C, 35 ˚C ve 40 ˚C sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Sonuçlar incelendiğinde; 20 ˚C için en iyi sonuç 0,01 mol/L başlangıç PCA konsantrasyonunda K_D=21,664 ve %E=95,59 değerleriyle elde edildi. 25 ˚C için en iyi sonuç 0,01 mol/L başlangıç PCA konsantrasyonunda K_D=21,239 ve %E=95,50 değerleriyle elde edildi. 30 ˚C için en iyi sonuç 0,01 mol/L başlangıç PCA konsantrasyonunda K_D=18,380 ve %E=94,84 değerleriyle elde edildi. 35 ˚C için en iyi sonuç 0,01 mol/L başlangıç PCA konsantrasyonunda K_D=14,121 ve %E=93,39 değerleriyle elde edildi. 40 ˚C için en iyi sonuç 0,01 mol/L başlangıç PCA konsantrasyonunda K_D=15,261 ve %E=93,85 değerleriyle elde edildi. Tüm sonuçlar incelendiğinde PCA giderimi için en iyi sonucun %95,59 verimle 0,01 mol/L başlangıç asit konsantrasyonunda elde edildi. Ayrıca sonuçlar incelendiğinde sıcaklık artışıyla verimin genel olarak düştüğü görüldü.

Sıcaklık çalışmaları sonucunda hesaplanan entalpi (ΔH) değerinin negatif olması reaksiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ise çalışılan sıcaklıklarda negatif değerler vermiştir. Bu da reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Sıcaklık artışıyla ΔG değerlerinin artması, düşük sıcaklıklarının PCA'nın sulu çözeltilerden giderimi için daha uygun olduğunun göstergesidir.

Anahtar Kelimeler: Protokateşik asit, reaktif ekstraksiyon, tribütil fosfat, diizobütil keton

Kaynakça

[1] Tanaka, T., Tanaka, T., & Tanaka, M. (2011). Potential cancer chemopreventive activity of protocatechuic acid. Journal of Experimental & Clinical Medicine, 3(1), 27-33.

[2] Song, J., He, Y., Luo, C., Feng, B., Ran, F., Xu, H., ... & Zhang, D. (2020). New progress in pharmacology of protocatechuic acid: A compound ingested in daily foods and herbs frequently and heavily. Pharmacological research, 161, 105109.

[3] Zhang, S., Gai, Z., Gui, T., Chen, J., Chen, Q., & Li, Y. (2021). Antioxidant effects of protocatechuic acid and protocatechuic aldehyde: old wine in new bottle. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2021.

[4] Yang, S. T., Huang, H., Tay, A., Qin, W., De Guzman, L., & San Nicolas, E. C. (2007). Extractive fermentation for production of carboxylic acids. In Bioprocessing for value-added products from renewable resources (pp. 421-446). Elsevier.

[5] Qin, W., Cao, Y., Luo, X., Liu, G., & Dai, Y. (2001). Extraction mechanism and behavior of oxalic acid trioctylamine. Separation and purification technology, 24(3), 419-426.

[6] Szternel, D., Regel-Rosocka, M., & Wiśniewski, M. (2013). Removal of low molecular organic acids from aqueous solutions with reactive extraction. Polish journal of chemical technology, 15(4), 5-9.

[7] Keshav, A., Chand, S., & Wasewar, K. L. (2008). Equilibrium studies for extraction propionic acid using tri-n-butyl phosphate in different solvents. Journal of Chemical & Engineering Data, 53(7), 1424-1430.

[8] Qin, W., Li, Z., & Dai, Y. (2003). Extraction of monocarboxylic acids with trioctylamine: equilibria and correlation of apparent reactive equilibrium constant. Industrial & engineering chemistry research, 42(24), 6196-6204.

NİKOTİNİK ASİTİN SULU ÇÖZELTİLERDEN MEMBRAN FAZDA [BMIM][PF6] İÇEREN SIVI MEMBRANLARLA AYRILMASI

Nur Özparlak, Nilay Baylan & Süheyla Çehreli*

Kimya Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
cehreli@iuc.edu.tr

Özet

Nikotinik asit (piridin-3-karboksilik asit) suda çözünen bir vitamindir ve kimyasal, biyokimyasal ve terapötik alanlarda çok çeşitli uygulamalarda kullanılır. Nikotinik asit, biyolojik olarak aktif bir moleküldür ve bu nedenle gıda, ilaç ve biyokimya endüstrilerinde ve bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Gıda ve kozmetik alanındaki yaygın kullanım, nikotinik asitin fermentatif üretimine önem kazandırmıştır. Böylece gerek üretim gerekse atık su ortamından nikotinik asitin ayrılması ve saflaştırma çalışmaları önemlidir. Nikotinik asitin sulu çözeltilerinden "yeşil sıvı membranlar" kullanılarak ayrılmasının incelendiği bu çalışmada farklı membran ve sıyırma fazlarının ayırma etkinliği üzerine etkileri ortaya koyulmuştur. İyonik sıvılar son yıllarda düşük erime noktası, ihmal edilebilir buhar basıncı ve ayarlanabilir fizikokimyasal özellikler sebebiyle ayırma işlemlerinde alternatif ve dikkat çekici adaylar haline gelmişlerdir. Çalışmamızda 1-Butil-3-Metil İmidazolyum Hekzaflorofosfat [BMIM][PF6] iyonik sıvısı membran faz olarak kullanılmış ayrıca membran fazda taşıyıcı varlığı artan konsantrasyonunun ayırma etkinliği üzerine etkisi incelenmiştir. Membran fazda taşıyıcı madde olarak tibutilfosfat (TBP) kullanılmıştır. Sıyırma fazı olarak ise su ve farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak besleme ve sıyırma fazlarına ait ayırma etkinlikleri belirlenmiştir.

Problem Durumu

Niasin veya B3 vitamini olarak da bilinen nikotinik asit (piridin-3-karboksilik asit) suda çözünen bir vitamindir. Nikotinik asit, kimyasal, biyokimyasal ve terapötik alanlarda çok çeşitli uygulamalarda kullanılır [1,2]. Gerek üretim gerekse atık su ortamından nikotinik asitin ayrılmasına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasında kullanılan alternatif ve gelişmekte olan bir diğer yöntemde sıvı membranlardır. Kütlesel sıvı membranlar ayrılması istenen madde/maddeleri içeren besleme (B) ve ayrılması hedeflenen maddeyi alacak sıyırma (S) fazları ve bu fazlar arasında bulunan ve bu fazlarla karışmayan bir fazdan (membran faz:M) oluşan sıvı sistemlerdir [3]. Çevresel sorunlara gittikçe artan hassasiyet geleneksel çözücüler yerine alternatif ve çevre dostu çözücülerin araştırılması ve geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Bilindiği üzere geleneksel organik çözücüler toksik, uçucu ve yanıcı gibi özelliklere sahip olduklarından çevre kirliliğine neden olmaktadırlar. Bu nedenle son yıllarda ayırma işlemlerinde geleneksel çözücüler yerine "çevre dostu çözücüler" tercih edilmektedir. İyonik sıvılar sahip oldukları özellikler (düşük buhar basıncı, yüksek sıcaklılarda kararlılık v.b.) sebebi ile "yeşil çözücüler" olarak tanımlanmaktadır. İyonik sıvılar kütlesel sıvı membranlarda membran faz olarak kullanıldıklarında bu tip membranlar kütlesel iyonik sıvı

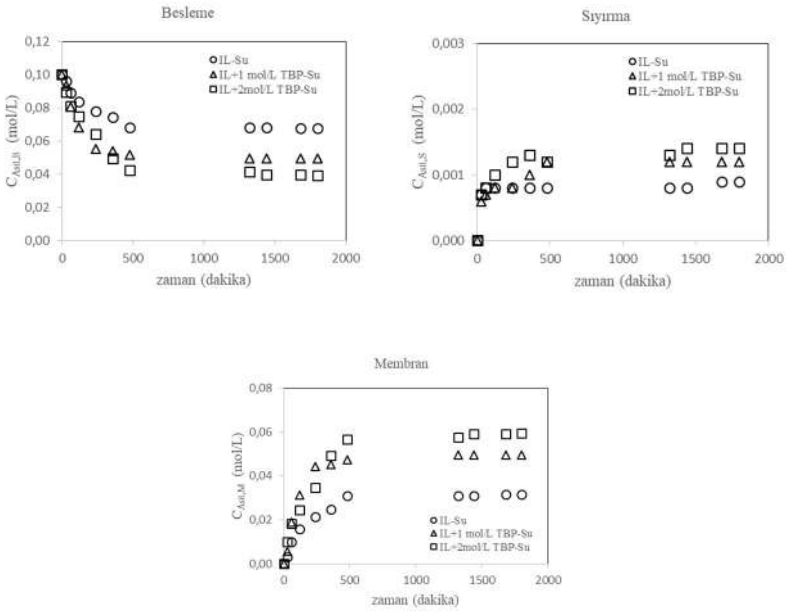
membranlar (BILM) olarak adlandırılırlar. Son yıllarda iyonik sıvıların ayırma işlemlerinde kullanımına ait çalışmalar önem kazanmıştır ve karboksilik asitlerin ayrılmasında BILM kullanılan çalışmalar oldukça sınırlıdır [4-7]. Çalışmamızda 1-Butil-3-Metil İmidazolyum Hekzaflorofosfat [BMIM][PF6] iyonik sıvısı membran faz, tibutilfosfat (TBP) ise membran fazda taşıyıcı olarak kullanılmıştır. TBP ayırma işlemlerinde taşıyıcı reaktif olarak kullanımının yanı sıra boyalarda ve yapıştırıcılarda köpük önleyici olarak, polar çözücü göreviyle sentetik reçinelerin ve doğal çözücülerin üretiminde ve gıdalarda indirekt katkı maddesi olarak kullanılır [8]. Sıyırma fazı olarak ise Su ve farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılmıştır. Böylece nikotinik asitin sulu çözeltilerden ayrılmasına yönelik olarak membran fazda olarak [BMIM][PF6] iyonik sıvısının kullanılmasının, membran fazda taşıyıcı varlığı ve artan konsantrasyonunun, farklı sıyırma faz türünün ayırma etkinliği üzerindeki etkileri ortaya koyulmuştur.

Yöntem

Denemeler besleme; membran; sıyırma faz oranları hacimsel olarak 1:1:1 yani besleme fazı;3 mL, sıyırma fazı;3 mL, membran faz; 3 mL şeklinde gerçekleştirilmiştir. Denemelerde besleme fazı olarak 0,1 mol/L sulu nikotinik asit (NA) çözeltisi, membran fazda ise 1-Butil-3-Metil İmidazolyum Hekzaflorofosfat [BMIM][PF6] iyonik sıvısı (IL) ve taşıyıcı kullanıldığı durumda 1-2 mol/L TBP, sıyırma fazında ise su ve NaOH (0,1-0,2 N) kullanılmıştır. Besleme ve sıyırma fazları üstten mekanik karıştırıcı ile, membran faz ise manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Denemeler sırasında besleme ve sıyırma fazlarından belli zaman aralıklarında numuneler alınarak sulu fazdaki asit miktarı Waters Marka UV veya PDA dedektörlü Acquity Ultra Performans likit kromatografi (UPLC) cihazı ile analiz edilmiştir. Analizlerde Acquity UPLC BEH C8 2.1 x 50 mm, 1.7 µm kolon kullanılmıştır ve kolon sıcaklığı 30 0C ve numune sıcaklığı 5 0C dir. Sıyırma fazı NaOH olduğu durumlarda asit miktarı analizi volumetrik titrasyonla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel verilerden kütlesel sıvı membran için besleme ve sıyırma etkinlikleri (%EB) ve (%ES) değerleri hesaplanmıştır.

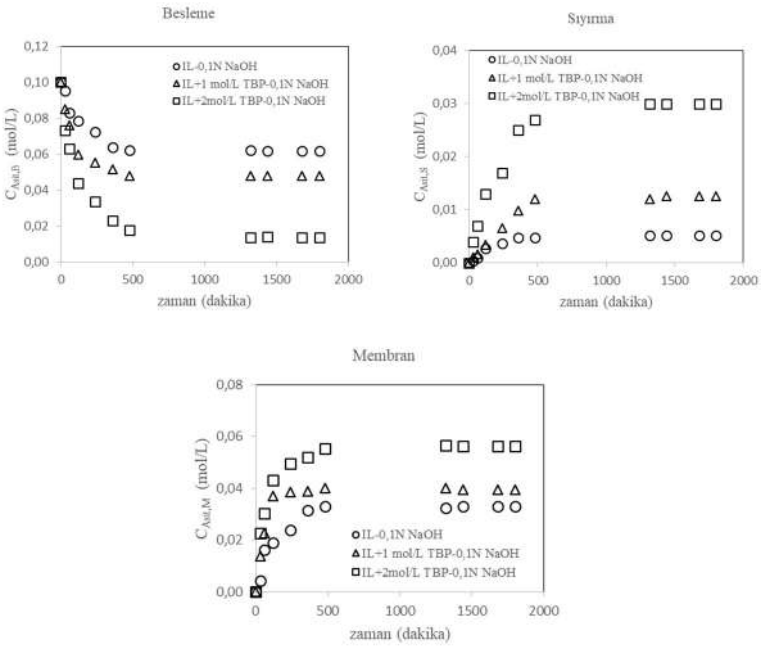
Beklenen/Geçici Sonuçlar

0,1 mol/L NA- [BMIM][PF6] / [BMIM][PF6]+1 mol/L TBP / [BMIM][PF6]+2 mol/L TBP - Su sistemine ait deneysel sonuçlar Şekil 1'de sunulmuştur. Sıyırma fazının su olduğu bu durumda membran fazda TBP varlığı ve artan konsantrasyonu besleme fazından membran faza geçen asit miktarında artışa neden olmuş aynı zamanda da membran fazda kalan asit miktarında artışa neden olduğu gözlemlenmiştir.



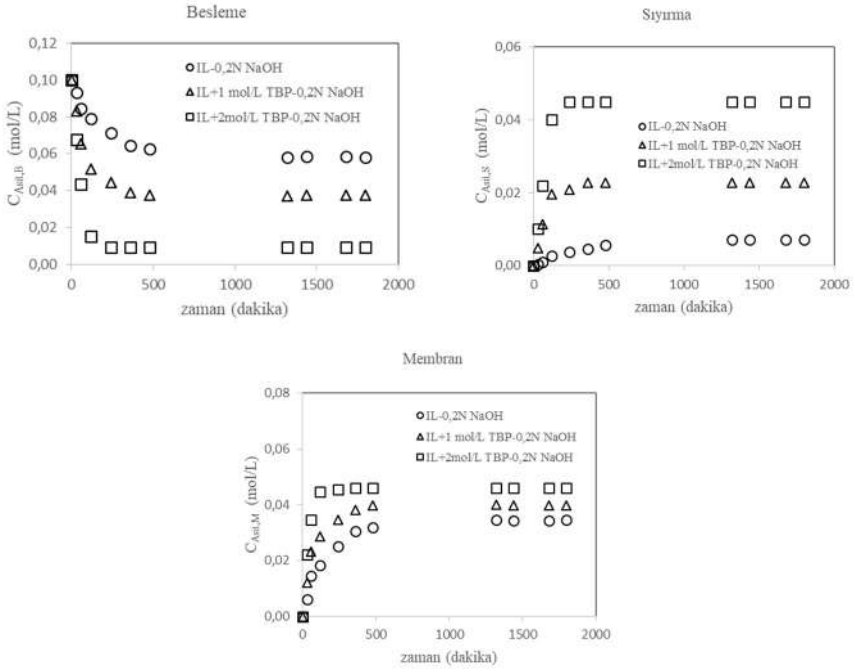
Şekil 1. 0,1 mol/L NA - [BMIM][PF6] / [BMIM][PF6]+1 mol/L TBP / [BMIM][PF6]+2 mol/L TBP - Su sistemleri için zamana bağlı olarak besleme-sıyırma-membran fazlarında asit konsantrasyonu değişimi.

Membran fazdan sıyırma faza geçen asit miktarını arttırmak amacı ile sıyırma fazında NaOH kullanılmıştır. Sıyırma fazında 0,1 N NaOH olduğu durumda farklı membran koşulları için deneysel sonuçlar Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 2. 0,1 mol/L NA - [BMIM][PF6] / [BMIM][PF6]+1 mol/L TBP / [BMIM][PF6]+2 mol/L TBP – 0,1 N NaOH sistemleri için zamana bağlı olarak besleme-sıyırma-membran fazlarında asit konsantrasyonu değişimi.

Şekil 2'de özetlenen suçlar sıyırma fazda 0,1 N NaOH bulunduğu koşulda sıyırma fazına geçiş için yeterli etkiyi göstermediği gözlemlenmiş ve sıyırma fazının 0,2 N NaOH olduğu durum için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sıyırma fazının 0,2 N NaOH olduğu durum için deneysel sonuçlar Şekil 3'de sunulmuştur. Şekil 3'den görüleceği üzere bu durumda sıyırma fazına geçen asit miktarında bir miktar artış ve membran fazda kalan asit miktarında bir miktar azalma olmuştur.



Şekil 3. 0,1 mol/L NA - [BMIM][PF6] / [BMIM][PF6]+1 mol/L TBP / [BMIM][PF6]+2 mol/L TBP – 0,2 N NaOH sistemleri için zamana bağlı olarak besleme-sıyırma-membran fazlarında asit konsantrasyonu değişimi.

Deneysel verilerden kütlesel sıvı membran için besleme ve sıyırma etkinlikleri (%EB) ve (%ES) değerleri ise karşılaştırmalı olarak Tablo 1. de sunulmuştur.

Tablo 1. Farklı membran-sıyırma faz koşulları için besleme ve sıyırma faz etkinlikleri (%EB) ve (%ES)

Membran-Sıyırma Faz	**% EB**	**% ES**
IL-Su	32,4	2,78
IL-0,1N NaOH	38,1	13,65
IL-0,2N NaOH	41,7	17,27
IL+1mol/L TBP-Su	50,7	2,37
IL+1mol/L TBP-0,1N NaOH	52	24,04
IL+1mol/L TBP-0,2N NaOH	62,4	36,54
IL+2mol/L TBP-Su	60,7	2,31
IL+2mol/L TBP-0,1N NaOH	86,3	34,76
IL+2mol/L TBP-0,2N NaOH	90,9	49,50

Anahtar Kelimeler: Sıvı Membran, İyonik Sıvı, [BMIM][PF6]

Kaynakça

[1] Pandit, B. K.; Sarkar, A.; Sinha, B.,2016, Volumetric and Viscometric Studies of Nicotinic Acid in Aqueous Solutions of Sodium Malonate at T = (298.15−318.15) *K. J. Chem. Thermodyn.,* 98, 193−199.

[2] Kumar, S; Babu, B.V., 2009, Process Intensification of Nicotinic Acid Production via Enzymatic Conversion using Reactive Extraction*, Chem. Biochem. Eng.,* 23 (3) 367–376.

[3] Boyadzhiev, L. And Lazarova, Z., 1995, Liquid membranes (liquid pertraction), *Membrane Separation Technology*, 2, 283-352.

[4] N. Baylan, S. Çehreli, 2018, Ionic liquids as bulk liquid membranes on levulinic acid removal: A design study*, Journal of Molecular Liquids*, 266, 299-308, 2018.

[5] N. Baylan, S. Çehreli, 2019, Removal of acetic acid from aqueous solutions using bulk ionic liquid membranes: A transport and experimental design study**,** *Separatıon And Purificatıon Technology,* 224, 51-61, 2019.

[6] N. Baylan,2020, Imidazolium-Based Ionic Liquids for Acrylic Acid Separation from Water by Bulk Liquid Membrane and Extraction Methods: A Comparison Study**,** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 65,3121-3129.

[7] N. Baylan, S. Çehreli, 2020**,** Experimental and modeling study for the removal of formic acid through bulk ionic liquid membrane using response surface methodology**,** *Chemical Engineering Communications,* 207,1426-1439.

[8] Sheftel, V. O., 2000, Indirect Food Additives and Polymers: Migrations and Toxicology, *CRC Press*, ISBN: 9781566704991.

NİKOTİNİK ASİTİN SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF EKSTRAKSİYONUNDA SİKLOPENTİL METİL ETER-REAKTAN SİSTEMLERİNİN İNCELENMESİ

Tural Hasanov, Nilay Baylan* & Süheyla Çehreli

Kimya Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
nilay.baylan@iuc.edu.tr

Özet

Nikotinik asit (piridin-3-karboksilik asit) suda çözünen bir vitamindir. Nikotinik asit, biyolojik olarak aktif bir moleküldür ve bu nedenle gıda, ilaç ve biyokimya endüstrilerinde ve bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Karboksilik asitleri sulu çözeltilerden ayırmak için iyon değişim reçineleri, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, membran bazlı ekstraksiyon ve membran elektrodiyaliz dahil olmak üzere çeşitli yöntemler uygulanabilir. Ayırma etkinliğini arttırmak amacı ile reaktan kullanılan reaktif ekstraksiyon yöntemi de yaygın olarak kullanılan bir diğer yöntemdir. Çevresel sorunlara gittikçe artan hassasiyet geleneksel çözücüler yerine alternatif ve çevre dostu çözücülerin araştırılması ve geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Çalışmamızda sulu nikotinik asit çözeltisinin (0.1 mol/L) reaktif ekstraksiyonunda yeşil çözücü siklopentil metil eter kullanılmış (CPME) ve farklı reaktanların ayırma etkinliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada taşıyıcı reaktan olarak tributil fosfat (TBP) tributil amin (TBA), trioktil amin (TOA) ve tridodesil amin (TDDA) ise kullanılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlardan dağılma katsayısı (d) ve ayırma etkinliği (%E) değerleri hesaplanmıştır. İncelenen reaktanlar arasında en yüksek d ve %E değerleri TBA ile elde edilmiştir. Yeşil çözücü olarak değerlendirilen CPME nin incelenen reaktanlarla oluşturduğu sistemlerin d ve %E değerleri göz önüne alındığında seyreltici olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Problem Durumu

Niasin olarak da bilinen nikotinik asit hayvan yemi takviyesinde ve tıpta kullanılan önemli bir karboksilik asit ve suda çözünür bir vitamindir (B3 vitamini) [1]. Nikotinik asit B vitamini olarak maya, et, balık, süt, yumurta, yeşil sebzeler ve tahıl taneleri gibi birçok gıdada bulunmaktadır. Nikotinik asit çeşitli polimerlerin üretiminde, gıda, ilaç ve biyokimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yaygın kullanımı nedeniyle son yıllarda nikotinik asite talep gittikçe artmaktadır [2,3]. Karboksilik asitlerin sulu ortamlardan geri kazanımında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri reaktif ekstraksiyondur. Reaktif ekstraksiyonda reaktan ve seyreltici sistemi bir arada kullanılmaktadır. Bu durumda ekstraksiyon, reaktan ve ektrakte edilecek madde arasında oluşan reaksiyon sonucunda gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonucunda oluşmuş kompleks bileşenler sonradan organik fazda çözünmekte ve ayrılma işlemi gerçekleşmektedir [4]. Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonu ile ayrılması işleminde genellikle organik çözücüler kullanılmaktadır. Ayırma işleminde organik çözücülerin kullanımı toksisite, çevre kirliliği, düşük işlem güvenliği, çözücünün zor rejenerasyonu ve biyokimyasal maddelerin aktivitesi üzerinde olumsuz bir etkisi gibi çeşitli dezavantajları vardır [5]. Bu

yüzden de yeni çözücülerin kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Son zamanlarda "Yeşil Kimya" kapsamında yeşil çözücülerin kullanılması ilgi görmekte ve bu kapsamda yapılan bilimsel çalışmalarda artış gözlemlenmektedir. Bu çalışmada yeşil çözücü olarak sınıflandırılan siklopentil metil eter; seyreltici olarak, tribütil fosfat (TBP), tribütil amin (TBA), trioktil amin (TOA) ve tridodesil amin (TDDA) ise reaktan olarak kullanılarak nikotinik asidin sulu çözeltilerden reaktif ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı reaktan konsantrasyonlarının ekstraksiyona etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlardan dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z) ve ekstraksiyon etkinliği (%E) değerleri hesaplanmış ve sonuçlar tartışılmıştır.

Yöntem

Nikotinik asitin sulu çözeltilerden geri kazanılmasına yönelik gerçekleştirdiğimiz reaktif ekstraksiyon denemelerinde başlangıç asit konsantrasyonu 0,1356 mol/L dir. Deneyler için 2 mL nikotinik asit ve 2 mL (seyreltici+reaktan) karışımları hazırlanarak Nüve ST 30 model çalkalayıcılı su banyosunda oda sıcaklığında önceden deneysel olarak belirlenmiş optimum sürede (60 dakika) karıştırılmıştır. Daha sonra santrifüj tüplerine alınan örnekler Nüve NS 200 markalı santrifüj cihazında 10 dakika süre ile 4000 devir/dakika hızda santrüfüj edilerek fazların belirgin bir şekilde ayrılması sağlanmıştır. Sulu fazdan alınan örnekler titrimetrik yöntemle analiz edilmiştir. Analizler TitroLine 5000 markalı otomatik titratörde gerçekleştirilmiş ve fenolftalein indikatörlüğünde 0,1N NaOH ile gerçekleştirilmiştir. Organik fazdaki asit miktarı ise kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Deneysel verilerden yararlanarak aşağıdaki bağıntılar vasıtası ile dağılma katsayısı (d), yükleme değeri (Z) ve ekstraksiyon etkinliği (%E) değerleri hesaplanmıştır.

$$d = \frac{C_{NA,org.}}{C_{A,raf.}}$$

$$\%E = \left(1 - \frac{C_{NA,raf.}}{C_{NA0}}\right) \times 100$$

$$Z = \frac{C_{NA,org.}}{C_{Reaktan}}$$

C_{NA0} : NA başlangıç konsantrasyonu (mol/L)

$C_{NA,org.}$: Organik fazdaki NA konsantrasyonu (mol/L)

$C_{NA,raf.}$: Rafinat fazdaki NA konsantrasyonu (mol/L)

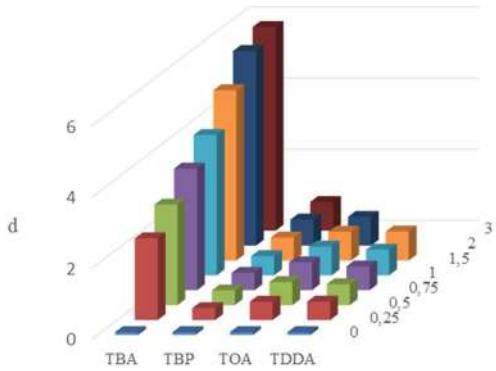
$C_{Reaktan}$: Reaktanın (TBP, TBA, TOA, TDDA) çözücü içerisindeki konsantrasyonu (mol/L)

Beklenen/Geçici Sonuçlar

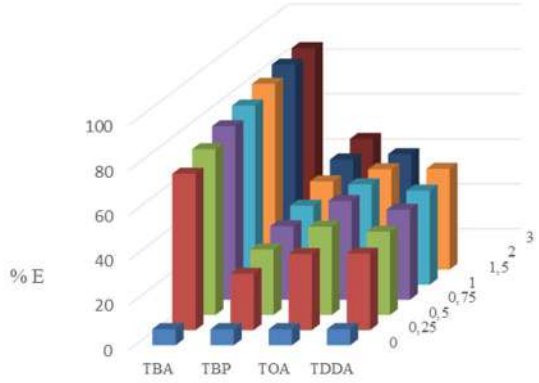
Gerşekleştirilen reaktif ekstraksiyon denemelerinde kullanılan farklı reaktan sistemlerine bağlı olarak (CPME+reaktan) sistemlerine ait d ve % E ve Z değerleri Tablo 1 de özetlenmiş olup, d ve % E değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 1 ve 2 de sunulmuştur.

Tablo 1: 0,1 mol/L nikotik asitin (reaktan + CPME) sistemleri reaktif ekstraksiyon verileri.

Reaktan	CTR,0 mol/L	CNA,org.(mol/L)	CNA,raf. (mol/L)	d	Z	%E
TBP	0	0,0098	0,1267	0,0773	-	7,18
	0,25	0,0342	0,1023	0,3343	0,1368	25,05
	0,50	0,0398	0,0967	0,4116	0,0796	29,16
	0,75	0,0447	0,0918	0,4869	0,0596	32,75
	1,00	0,0480	0,0885	0,5424	0,0480	35,16
	1,50	0,0536	0,0829	0,6466	0,0357	39,27
	2,00	0,0577	0,0788	0,7322	0,0289	42,27
	3,00	0,0610	0,0755	0,8079	0,0203	44,69
TBA	0	0,0098	0,1267	0,08	-	7,18
	0,25	0,0951	0,0414	2,30	0,3804	69,67
	0,50	0,1008	0,0357	2,82	0,2016	73,85
	0,75	0,1056	0,0309	3,42	0,1408	77,36
	1,00	0,1089	0,0276	3,95	0,1089	79,78
	1,50	0,1129	0,0236	4,78	0,0753	82,71
	2,00	0,1154	0,0211	5,47	0,0577	84,54
	3,00	0,1162	0,0203	5,72	0,0387	85,13
TOA	0	0,0098	0,1267	0,0773	-	7,18
	0,25	0,0463	0,0902	0,5133	0,1852	33,92
	0,50	0,0536	0,0829	0,6466	0,1072	39,27
	0,75	0,0601	0,0764	0,7866	0,0801	44,03
	1,00	0,0610	0,0755	0,8079	0,0610	44,69
	1,50	0,0610	0,0755	0,8079	0,0407	44,69
	2,00	0,0610	0,0755	0,8079	0,0305	44,69
TDDA	0	0,0098	0,1267	0,0773	-	7,18
	0,25	0,0462	0,0894	0,5168	0,1848	34,07
	0,50	0,0503	0,0853	0,5897	0,1006	37,09
	0,75	0,0544	0,0812	0,6700	0,0725	40,12
	1,00	0,0568	0,0788	0,7208	0,0568	41,89
	1,50	0,0609	0,0747	0,8153	0,0406	44,91



Şekil 1. Farklı reaktanlar için (CPME+reaktan) sistemlerinde d değerlerinin başlangıç reaktan konsantrasyonlarına göre değişimi.



Şekil 2. Farklı reaktanlar için (CPME+reaktan) sistemlerinde %E değerlerinin başlangıç reaktan konsantrasyonlarına göre değişimi.

Şekil 1 ve 2 den TBA nın en etkili reaktan olduğu, diğer reaktanların hemen hemen aynı d ve % E değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Aynı başlangıç reaktan konsantrasyonu (1,5 mol/L) için ve %E değerleri de %ETBA :82,71 > %E TDDA: 44,91 ve %E TOA: 44,69 > %E TBP: 39,27 şeklinde sıralanmaktadır.

Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerden incelenen sistemler için Z değerlerinin 0,0203-0,3804 aralığında değiştiği görülmüştür. Z değerlerinin < 0,5 olması 1:1 oranında asit-reaktan kompleksinin oluştuğunu göstermektedir [6].

Deneysel sonuçlar CPME nin nikotinik asitin sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyonunda seyreltici olarak kullanılabileceğini ve incelenen reaktanlar arasında TBA kullanıldığı durumda en yüksek d ve % E değerlerinin elde edildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Nikotinik Asit, Reaktif Ekstraksiyon, Siklopentil Metil Eter

Kaynakça

[1] Kumar S., Wasewar K. L., Babu B. V., 2008, Intensification of Nicotinic Acid Separation using Organophosphorous Solvating Extractants by Reactive Extraction, *Chem. Eng. Technol,* 31 (11), 1584-1590.

[2] Arfi T., Agarwal A., Nigam V. K., 2013, Bıoproductıon of Nıcotınıc Acıd*, International Journal Of Pharmacy&Technology,* 5 (2), 2622-2631.

[3] Kumar B. V. S., 2008, *Recovery of itaconic acid and nicotinic acid by reactive extraction,* M.Sc. Thesis, Indian Institute of Technology Roorkee, Department of Chemical Engineering.

[4] Hong, Y. K., Hong, W. H., 2000, Reactive extraction of succinic acid with tripropylamine (TPA) in various diluents, Bioprocess and biosystems engineering, 22, 282-284.

[5] Djas M., Henczka M., 2018, Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review, *Separation and Purification Technology,* 201, 106-119.

[6] Pandey, S., Wasewar K. S., Datta, D., Kumar S., 2022, Reactive Extraction of Gallic Acid Using Trioctylamine and Tributyl Phosphate with Natural Oils, *Chem. Eng. Technol,* 45 (3), 526-534.

BENZOİK ASİTİN REAKTİF EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE SULU ÇÖZELTİLERİNDEN AYRILMASI

Aylin Doğan*, Hasan Erkmen, Özge Demir, Aslı Gök & Şah İsmail Kırbaşlar

Kimya Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
aylinndogann17@gmail.com

Özet

Benzoik asit ($C_7H_6O_2$), aromatik bir karboksilik asittir. Karboksilik grubu benzen halkasına bağlanmıştır. Bitkilerde doğal olarak bulunur. Fermentasyon ortamında mikroorganizmalar tarafından da sentezlenmektedir. Benzoik asidin insan sağlığına faydalı etkileri mevcuttur. Bu faydalar arasında anti bakteriyel, anti mantar özelliklere sahip olması sayılabilir. Oldukça yaygın bulunması sebebiyle kozmetik ve ilaç sektöründe; plastik, tekstil, kâğıt endüstrisinde kullanımı mevcuttur. Bunların yanında gıda katkı maddesi olarak da kullanılır.

Karboksilik asitleri fermentasyon ortamından ayırmak için birçok ayırma yöntemi kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin çoğunun maliyetli olması ve farklı dezavantajlara sahip olmaları sebebiyle bu çalışmada yenilikçi bir yöntem olan reaktif ekstraksiyon yöntemini kullanarak benzoik asidi dioktil amin ve trioktil fosfin oksit reaktif ekstraktanları ile sulu çözeltisinden ayırmak amaçlanmıştır.

Asit konsantrasyonu, ekstraktan miktarı ve sıcaklık deneysel tasarım yöntemi ile optimize edilmiştir. Deneysel tasarım yöntemi olarak Design Expert Programı kullanılmıştır. Değişkenlerin birbirleri ile etkileşimleri Yüzey Yanıt Metodu (RMS) ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Reaktif ekstraksiyonda seyreltici olarak oleil alkol, dimetil adipat, izopropil metil keton çözücüleri kullanılmıştır.

Problem Durumu

Benzoik asidin üretiminin % 90'ı petrol ürünlerinden üretilir, dolayısıyla gıda, ilaç ve içecek sektörlerinde kullanımı uygun değildir. Günümüzde gıda, ilaç ve içecek endüstrilerinde doğal ve fermentasyon ile üretilen ürünlere doğru hızlı bir dönüşüm olmaktadır. Fermantasyon ile karboksilik asit üretimi çevreye duyarlı bir yöntem olup hızla yaygınlaşmaktadır. [1]

Karboksilik asitleri fermentasyon ortamından ayırmak için birçok ayırma yöntemi kullanılmaktadır. Bunlar adsorpsiyon, membran ile ayırma, ultra filtrasyon, ters ozmos, sıvı-sıvı ekstraksiyon, iyon değişimi ve reaktif ekstraksiyon gibi yöntemlerdir. Ancak bu yöntemlerin çoğu maliyetlidir ve birçok dezavantaja sahiptir. Reaktif ekstraksiyon yenilikçi bir uygulamadır. Reaktif ekstraksiyonun avantajları: atık üretimi olmaması, reaksiyon ve ayırma işleminin tek bir basamakta gerçekleşmesi, reaktanların ve asidin geri kazanılabilir olması, proses maliyetinin ve süreç yükünün az olması olarak sıralanabilir.

Reaktif ekstraksiyon yönteminde asit, sulu çözeltisinden veya fermentasyon ortamından reaktif ekstraktanlar ile ayrılır. Reaktif ekstraktanlar asitlere karşı oldukça seçicidir. Segonder ve tersiyer

alifatik aminler ve organofosforlu ekstraktanlar başlıca reaktif ekstraktanlardır. Ancak reaktif ekstraktanların viskoziteleri oldukça yüksektir, dolayısıyla seyreltici çözücüler ile birlikte kullanılırlar. Seyreltici çözücüler ekstraktanların fiziksel özelliklerini kontrol ederek oluşan asit-ekstraktan kompleksinin çözücü içerisinde çözünmesini sağlarlar. [2, 3]

Design Expert Programı değişkenlerin birbirleri ile etkileşimini ve optimum verime ulaşmak için koşulları sunar. Bir diğer avantajı ise optimum koşulları az sayıda deney yaparak belirlemesidir. Dolayısıyla maliyet ve zaman tasarrufu sağlar. Bu sebepler dikkate alınarak bu çalışmada bu programa yer verildi.

Bu çalışmada reaktif ekstraksiyon yöntemi ile oleil alkol, dimetil adipat ve izopropil metil keton seyreltici çözücüleri kullanılarak benzoik asidi dioktil amin ve trioktil fosfin oksit reaktif ekstraktanları ile sulu çözeltisinden ayırmak hedeflenmiştir.[4]

Yöntem

Benzoik asit sulu çözeltisi fermentasyon ortamında bulunan benzoik asit konsantrasyonuna uygun olarak hazırlanmıştır. 10 mL sulu faz ile 10 mL organik faz 50 mL'lik erlenlerde birleştirilmiştir. Erlen sıcaklık kontrollü bir karıştırıcıda 2 saat 140 rpm de çalkalanmıştır. Rafinat ve ekstrakt faz ayrımı santrifüj yöntemi ile sağlanmıştır. Rafinat faz bir şırınga yardımı ile alınmış ve rafinat fazdaki asit konsantrasyonu UV-VIS spektrometre ile tayin edilmiştir. Ekstrakt faz asit konsantrasyonu kütle denkliği ile hesaplanmıştır. Daha sonra ekstraksiyonun başarısı ekstraksiyon veriminin hesaplanması ile ortaya konmuştur. Dağılım katsayısı (K_D) ve ekstraksiyon verimliliği (% E) şu şekilde hesaplandı:

$$K_D = \frac{[BA]_{org}}{[BA]_{aq}} \quad (1)$$

$$\% E = \frac{K_D}{1+K_D} 100 \quad (2)$$

Burada [BA]org, ekstrakt fazında [mol kg^{-1}] dengedeki benzoik asit konsantrasyonudur ve [BA]aq, rafinat fazındaki son benzoik asit konsantrasyonudur [mol kg^{-1}]. [6].

Tüm deneyler Design-Expert Programının sunduğu değişkenlere göre yapılmıştır. Asit konsantrasyonu, organik fazdaki ekstraktan miktarı ve sıcaklık değişkenlerinin seviyeleri aşağıdaki Tabloda sunulmuştur.

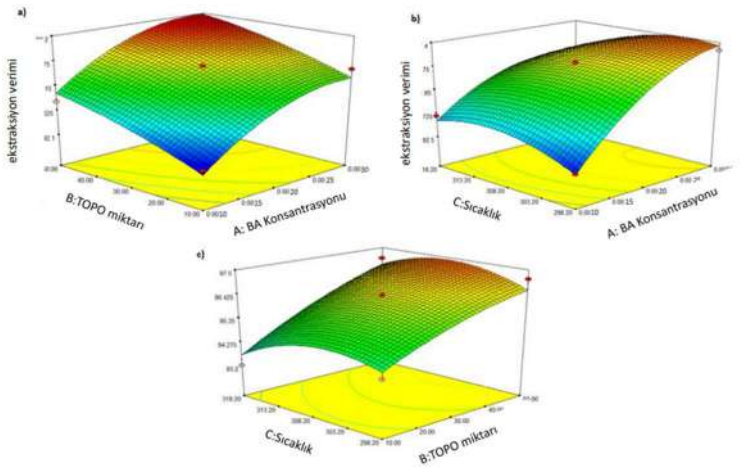
Tablo 1. Parametreler ve seviyeler

Parametreler	Birimler	Semboller	Seviyeler		
Benzoik asit konsantrasyonu	mol kg^{-1}	A	0.05	0.07	0.09
TOPO miktarı	% (v/v)	B	10	30	50
Sıcaklık	K	C	298.2	308.2	318.2

Beklenen/Geçici Sonuçlar

ANOVA testi tipik olarak regrasyon modelinin istatistik modelini ortaya çıkarmak için kullanılır ve değişkenler ile yanıt arasındaki ilişkiyi verir. Model F değerinin büyük olması istenir buna karşılık model p değerinin 0,05'den küçük olması gereklidir. Bu şartların sağlanması analiz edilen modelin önemli ve anlamlı olduğunu belirtir. Model p terimlerinin 0,05'den küçük olması modelin önemli olduğunu gösterir. Diğer taraftan p değerlerinin 0,05'den büyük olması model terimlerinin anlamsız olduğunu belirtir. Bu sebepten dolayı anlamsız parametreler polinom model denleminden çıkartılırlar.

Design-Expert Programının sunduğu tüm deneyler yapılmış ve sonuçlar ekstraksiyon verimi cinsinden hesaplanmıştır. Yüzey Yanıt Metodu (RMS) ile değişkenlerin birbirleriyle etkileşimleri incelenmiştir. Şekil a'da da benzoik asit konsantrasyonun artmasıyla ekstraksiyon veriminin arttığı görülmektedir. Benzer şekilde TOPO miktarının artmasıyla ekstraksiyon veriminde artış gözlemlenmiştir. Şekil b'de benzoik asit konsantrasyonunun artmasının ekstraksiyon verimini artırdığı gözlemlenmiştir. Fakat sıcaklıktaki artışlarla eksraksiyon veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi reaktif ekstraksiyonun ekzotermik olmasıyla açıklanabilmektedir. Şekil c'de TOPO miktarındaki artış ile ekstraksiyon veriminin arttığı görülmektedir. Ancak sıcaklığın artmasıyla ekstraksiyon veriminin azaldığı belirlenmiştir. Asit konsantrasyonu ve ekstraktan konsantrasyonundaki artış ile ekstraksiyon veriminin arttığı ve sıcaklık ile verimin azaldığı tespit edilmiştir. Sebebi asit konsantrasyonunun artması ile ekstrakte edilecek asit miktarının artmasıdır. Benzer şekilde ekstraktan konsantrasyonundaki artış ile daha fazla asit ekstrakte edilebilmiştir. Sıcaklıktaki artışın ekstraksiyon verimini olumsuz etkilemesinin sebebi reaksiyonun ekzotermik doğası ile açıklanır. Yüksek sıcaklıklarda asit moleküllerinin enerjileri arttığı için asit molekülleri fazlar arasında sürekli hareket edebilmektedirler. Sonuçlar literatür ile uyumludur [7]. Aşağıdaki Şekilde de TOPO-oleil alkol sistemine ait grafiksel sonuçlar sunulmuştur. Dimetil adipat, izopropil metil keton çözücüleri ile olan sonuçlar da benzerlik göstermiştir. Design Expert Programı maksimum ekstraksiyon verimine (E = % 95) 0.10 mol/kg asit konsantrasyonu, 293.2 K karıştırıcı sıcaklığı ve 50 v/v TOPO miktarı ile ulaşılmıştır. Optimum koşullarda Design-Expert Programının sunduğu sonuçlar valide edilmiş ve hemen hemen aynı ekstraksiyon verimi sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 1. TOPO/oleil alkol sistemi için etkili olan cevap çizimleri.

Yazarlar “Benzoik Asidin Reaktif Ekstraksiyon ile Sulu Ortamlardan Ayrılması” başlıklı projeye finansal destek için BAP (Proje no: FLO-2023-37189) Istanbul Universitesi-Cerrahpaşa’ya çok teşekkür ederler.

Anahtar Kelimeler: Benzoik asit, reaktif ekstraksiyon, dioktil amin, trioktil fosfin oksit.

Kaynakça

1. del Olmo A, Calzada J, Nuñez M (2017) Benzoic acid and its derivatives as naturally occurring compounds in foods and as additives: Uses, exposure, and controversy. Crit Rev Food Sci Nutr 57:3084–3103. https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1087964

2. Dhongde VR, De BS, Wasewar KL (2019) Experimental Study on Reactive Extraction of Malonic Acid with Validation by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. J Chem Eng Data 64:1072–1084. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00972

3. Antony FM, Wasewar KL (2018) Reactive separation of protocatechuic acid using Tri-n-octyl amine and Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid in Methyl isobutyl ketone. Sep Purif Technol 207:99–107. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.037

4. ÇETİN KORUKÇU M (2021) Cumhuriyet Science Journal. Cumhur Sci J 42:30–37

5. Antony FM, Wasewar K (2018) Separation of Protocatechuic Acid Using Di-(2-ethylhexyl)phosphoric Acid in Isobutyl Acetate, Toluene, and Petroleum Ether. J Chem Eng Data 63:587–597. https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00797

6. Dhongde VR, De BS, Wasewar KL, et al (2020) Experimental perspective for reactive separation of malonic acid using TBP in natural non-toxic solvents. J Ind Eng Chem 91:273–284. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.011

7. Kumar A, Thakur A (2019) Parametric optimization of green synergistic reactive extraction of lactic acid using trioctylamine, Aliquat336, and butan-2-ol in sunflower oil by response surface methodology. Chem Eng Commun 206:1072–1086. https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1544898

PUNİSİK ASİTCE ZENGİN BİTKİ ÖZÜTÜ EKSTRAKSİYONU VE OPTİMİZASYONU

Hilal Uyar, Özge Demir & Aslı Gök*

Kimya Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
aslig@iuc.edu.tr

Özet

Nar çekirdeği yağı polifenol içeriği potasyum vb. zengin içeriği sayesinde son yıllarda hem gıda sektöründe hem de kozmetik sektöründe özellikle krem formülasyonları ve saç bakım ürünlerinde sık olarak kullanılan bir yağdır. Hücre yenileme ve kalp damar hastalıklarını önleyici etkisi bulunmaktadır. Cilt yanıkları egzama ve diğer pek çok cilt hastalığında tedavi edici amaçla kullanılmaktadır. İçerisindeki baskın bileşen Omega 5 yağ asiti 18:3 n5 olarak da bilinen pünisik asittir. Çalışma kapsamında günümüzde kozmetik ve gıda sektörlerinde oldukça rağbet gören nar çekirdeği yağı elde edildi. Nar çekirdeğinden soğuk sıkma, ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyon metotları ile elde edilen yağların bileşimi üretim metodlarına göre karşılaştırılıp incelendi. Ultrases ve mikrodalga destekli ekstraksiyonlar için ekstraksiyonu etkileyen parametreler değiştirilerek deneysel tasarım oluşturuldu. Ekstraksiyon şartlarını etkileyen bu parametrelere istatistiksel tasarım uygulanarak parametrelerin etkileri ölçüldü. Çözücü olarak dimetil süksinat ve karşılaştırma amacıyla hekzan kullanıldı. Elde edilen yağların verim hesaplamaları yapıldı. Verim hesabı yapılan yağların, yağ asitleri kompozisyonu analizi GC-MS ile gerçekleştirildi.

Problem Durumu

Türkiye'de nar sofralık olarak oldukça fazla tüketilen ve yetiştirilen bir meyvedir. Tüik verilerine göre Türkiye nar üretimi sıralamasında üst sıralarda yer almaktadır. Yıllık 500.000 tondan fazla üretim gerçekleştirilmektedir. Günümüzde sürdürülebilirlik ve sıfır atık kavramlarının daha da önem kazanması sebebiyle bitkisel atıkların değerlendirilmesi konusunda önemli çalışmalar yapılmaktadır. Nar çekirdekleri de içeriğindeki değerli nar yağı açısından hem atık hem de hammadde olarak kullanılabilmektedir. Bu noktada farklı üretim yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak bunlardan en çok tercih edileni soğuk sıkma yöntemidir. Bu yöntem basit ve kolay uygulanabilir olduğu için tercih edilse de fiziksel bir uygulama olduğu için nar çekirdeklerindeki yağın tamamı elde edilemez ve verim düşük kalır. Bu amaçla çalışmamızda çevre dostu yöntemler olan ultrases destekli ekstraksiyon ve mikrodalga destekli ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve verimler karşılaştırılmıştır. Ayrıca çoğunlukla iyi bir çözücü olduğu için tercih edilen hekzan a alternatif oması amacıyla yine çevre dostu bir çözücü olan dimetil süksinat çözücüsünden faydalanılmıştır. Bu sayede daha çevreci bir proses tasarlanmaya çalışılmıştır.

Yöntem

Deneysel çalışmalarda Tepki yüzey metodu kullanılarak önce prosesi etkileyen parametreler seçilerek bir deneysel çalışma şablonu çıkarılmış ardından denemeler gerçekleştirilmiştir. Soğuk sıkma yönteminde laboratuvar ölçekli NF 80 model (Karaerler Makina, Ankara) soğuk sıkma cihazı kullanılmıştır. Cihazın çalışma şartları ayarlanırken makinenin üretici firmasının tohumlar için önermiş olduğu başlangıç şartları ayarlanarak çalışılmıştır. Motor dönme devri 22'ye ayarlanmıştır. Kafa ısıtıcı parça sıcaklığı 100 ˚C'ye ayarlanmıştır. İşlem sonucunda elde edilen özütten istenmeyen kabuk ve benzeri parçaların ayrılması için santrifüj edilmiştir. Santrifüj cihazı (Nüve, İstanbul) devri 4000 rpm ve işlem süresi 20 dk olarak ayarlanmıştır. İşlem sonunda elde edilen tohum yağı süzülerek çökeltiden ayrılmış ve berrak sarı renkli özüt elde edilmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyonda katı sıvı oranı:5-7.5-10, döngü 1-3-5, süre 20-40-60 dk ve sıcaklık 40-50-60 °C olarak belirlenmiştir. Mikrodalga destekli ekstraksiyonda ise katı sıvı oranı 5-7.5-10, süre 2-3-4 dk ve güç 200-250-300 watt olarak belirlenmiştir. Bu şartlara göre oluşturulan deneysel tasarım çalışmasına göre deney setleri tamamlanmıştır. Elde edilen özütlerin içerisinden seçilen numunelere gc-ms analizi yapılarak bileşenler tayin edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Nar çekirdeğinin öğütülmesi sonrasında SS, US ve MD ekstraksiyon metotları ile yağ örnekleri elde edilmiştir. Verimler; SS için % 5 olup, US, MD için tablolar hazırlanarak tepki yüzek grafiklri oluşturulmuştur. Çözücü olarak Dimetil süksünat kullanılmıştır. SS, US ve MD ekstraksiyonları ile elde edilen yağlar GC FID ile analiz edilerek yağ asitleri kompozisyonu analizi gerçekleştirilmiştir. Her 3 ekstraksiyon ile elde edilen yağların kompozisyonunda belirgin parametre olarak punisik asit elde edilmiştir. Punisik asidi takiben oleik asit, linoleik asit, palmitik asit ve stearik asit yağ bileşimi içerisinde yer almaktadır. Nar çekirdek yağının en büyük yağ asidi bileşeninin punisik asit olduğu belirlenmiştir. Punisik asitle beraber nar çekirdek yağının kompozisyonunda palmitik asit, stearik asit, oleik asit, linoleik asit, linolenik asit, cis-11-eicosenoik asit ve lignoserik asit çeşitleri olduğu belirlenmiştir. Soğuk sıkma ekstraksiyonu ile elde edilen yağda %88,33, mikrodalga ekstraksiyonu ile elde edilen yağda test edilen örneklerin ortalaması baz alındığında % 88,01 ve ultrases ekstraksiyonu ile elde edilen yağda yine test edilen örneklerin ortalaması baz alındığında %84,92 oranında punisik asit elde edildiği görülmüştür. Yapılan testler sonucunda çıkan punisik asit miktarlar her 3 ekstraksiyon metodu arasında yakın olmakla beraber en fazla soğuk sıkma metodunda punisik asit elde edilmiştir. Soğuk sıkma yöntemi ile elde edilen toplam verim %5.5 iken diğer ekstraksiyon yöntemleri ile bu verim değerinin üstüne çıkılmıştır. Hekzan ile yapılan çalışmalar literatürde en çok çalışılmış çözücü olduğundan karşılaştırma amacıyla 1 adet US ve 1 adet MD ekstraksiyonları(çözücü hekzan) ile elde edilen örneklere ait yağ bileşim analizi de ayrıca gerçekleştirilmiştir. Yapılan analiz sonucuna göre US destekli ekstraksiyon ile elde edilen yağın bileşiminde %76,25, MD destekli ekstraksiyon ile elde edilen yağın bileşiminde %88,39 oranında punisik asit bulunmuştur. Ekstraksiyon metotları hem punisik asit eldesi açısından hem de ekstraksiyonları etkileyen parametrelerden biri olan çözücü seçiminin punisik asit eldesine etkisi açısından karşılaştırmalı olarak değerlendirildi ve dimetil süksinat çözücüsünün alternatif olarak kullanılabileceği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Punisik Asit, Mikrodalga destekli ekstraksiyon, Ultrases destekli ekstraksiyon

Kaynakça

Akhtar, S., Ismail, T., Fraternale, D., Sestili, P. (2015). Pomegranate peel and peel extracts: Chemistry and food features. Food Chemistry, 174, 417-425

M. U. GÖK, «Optimization of microwave-assisted extraction of pomegranate (Punica granatum L.) seed oil and evaluation of its physicochemical and bioactive properties,» 2018

Gölükcü, M., Tokgöz, H., Kıralan, M., 2007. Ülkemizde Yetiştirilen Önemli Nar (Punica granatum) Çeşitlerine Ait Çekirdeklerin Bazı Özellikleri ve Yağ Asidi Bileşimleri. Tübitak proje no: 106O265».

Ebcioğlu, N. (2003). Sağlığımızın Yapıtaşları Sebze ve Meyveler Tanımları, Besin Değerleri, Yararlı Etkileri, Üretimleri ve Yetiştirilmeleri, Remzi Kitabevi, s. 208, İstanbul.

A. Şahin, NAR YETİŞTİRİCİLİĞİ, 2013 N. ÖZDOĞAN, «Nar çekirdek yağının ekstraksiyonu ve özelliklerinin araştırılması TÜİK. Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel Üretim İstatistikleri, http://tuikapp.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul

Onur, C., Pekmezci, M., Tibet, H., Erkan, M., Gözlekçi Ş. (1995). "Nar Muhafazası Üzerine Araştırmalar", Bahçe Bitkileri Kongresi, Cilt: 1, s. 696 – 700, Adana.

Sood, D.R., Dhindsa, K.S., Wagle, D.S., 1982. Studies on the nutritive value of pomegranate (Punica granatum). Haryana J. Hort. Sci., 11(3-4): 175-179.

DOLGU MADDELERİNİN POLİMER MATRİSİ İÇİNDE KONTROLLÜ DAĞILIMI İLE KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRAN HAZIRLANMASI

Betül Sena Süzen*, Halil Kalıpçılar & Levent Yılmaz

Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
betulssuzen@gmail.com

Özet

Çeşitli dolgu maddelerinin polimer matrisi içerisinde dağıtılması ile elde edilen karışık matrisli membranlar gaz, buhar veya sıvı ayırımı için kullanılmaktadır. Genellikle mikro gözenekli ve nano/mikrometre ölçeğinde olan bu dolgu maddelerinin membran içerisinde homojen dağılımı membranın performansı açısından büyük önem taşımaktadır. Polimer matrisinde seçici olmayan, kümelenmiş tanecikler membranın tekdüze taşınım özelliklerine sahip olmasını engelleyebileceği gibi membran boyunca mekanik olarak zayıf noktaların oluşmasına sebep olabilir. Bu çalışmada, kuvvetli bir sera gazı olan SF6'nın havadan ayırılması için dolgu maddesi olarak iki tip metal organik çerçeve (MOF) içeren polimerik kompozit membranlar hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan MOF'lar HKUST-1 ve ZIF-68'dir. Literatürde HKUST-1'in SF6'ya karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiş olduğu için seçiciliği arttıracağı düşünülmüştür [1]. Öte yandan ZIF-68'in geniş gözenek çapının geçirgenliği artıracağı ön görülmüştür [2]. İki farklı tanecik boyuna sahip olan MOF ile hazırlanan membranlarda tanecik dağılımını araştırmak için tanecik çökme hızı ve membran çözeltisi buharlaşma hızı testleri yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar ile farklı özelliklere sahip olan taneciklerin membran içerisindeki dağılımları kontrol edilerek membranlar hazırlanmış, membranlar SEM görüntüleri ve performans testleri ile karakterize edilmiştir. Çalışmanın ilerleyen aşamasında membran çözeltisindeki çözücü buharlaşma hızı matematiksel olarak modellenerek buharlaşma sırasında gerçekleşen termodinamik olaylar incelenecektir.

Problem Durumu

Karışık matrisli membranlar (MMM) zeolit, metal organik çerçeve (MOF) ve karbon nanotüp gibi çeşitli dolgu maddelerinin polimer matrisine eklenmesiyle hazırlanan kompozit membranlardır [3]. Kompozit membranlar hazırlanırken, katı faz olan dolgu maddesinin sürekli faz olan polimer matrisinde homojen bir şekilde dağılımının sağlanması seçici olmayan kısımların oluşmasını engelleyerek membranın performansını arttırdığı gibi mekanik olarak dayanıklı olmasını sağlar. Özellikle içerisinde birden fazla dolgu maddesi olan karışık matrisli membranlarda farklı taneciklerin boyutları, çökme hızını doğrusal olarak etkilediğinden homojen tanecik dağılımına sahip membranların hazırlanması için polimer-dolgu maddesi ilişkisinin incelenmesi büyük önem taşımaktadır. Ayrıca farklı amaçlarla kullanılan dolgu maddelerinin membran içinde dağılımlarının kontrol edilerek, gaz ayırımına katkılarının yükseltilmesi mümkündür. Bu çalışmada, literatürde daha önce birlikte kullanılmamış olan iki farklı MOF (HKUST-1 ve ZIF-68) ve PEBAX-1657 blok kopolimeri kullanılarak seyreltik SF6 gazının N_2 gazından ayırılması için karışık matrisli membranlar hazırlanması amaçlanmıştır. Daha büyük kinetik çapa sahip olan SF6

gazının ayırılması için SF6'ya seçici olan HKUST-1, ve geçirgenliğini artırması için büyük gözenek çapına sahip olan ZIF-68'in kullanılması hedeflenmiştir [2,4]. Literatürde farklı metotlarla farklı tanecik boyutuna sahip olan HKUST-1 kristalinin sentezlenmesinin mümkün olduğu görülmüş olup, farklı metotlarla sentezlenen HKUST-1 kristalinin tanecik boyutu 100 nanometre ile 50 mikrometre arasında değişmektedir [4, 5]. Öte yandan, ZIF-68 kristali oldukça büyük bir ortalama tanecik boyutuna (50-100 mikrometre) sahiptir. SF6'ya seçici bir tabaka oluşturmak için HKUST-1'in membran içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması, ZIF-68'in ise membranın alt kısmında destekleyici geçirgen bir tabaka oluşturmasının ideal kompozit membranı oluşturacağı öngörülmüştür. Bu sebeple iki MOF kullanılarak hazırlanan farklı çözeltilerin ışık geçirgenliği ölçülerek çökme hızları ve tanecik boyutu analizi yapılmış ve hazırlanan membranların çözeltilerinin farklı sıcaklıklarda buharlaşma hızları ile karşılaştırılarak membran hazırlama koşulları optimize edilmiştir.

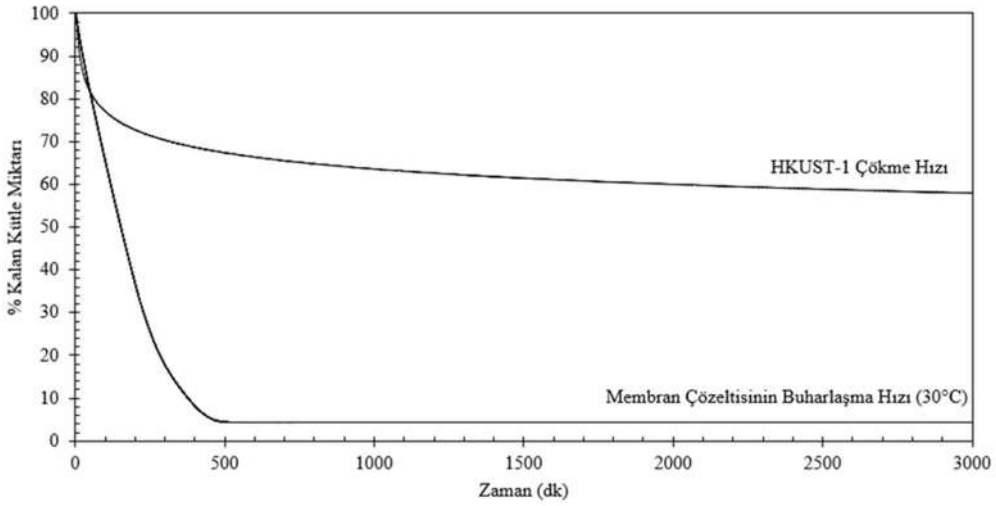
Yöntem

Çalışmanın ilk aşamasında HKUST-1 ve ZIF-68 topaklarının çözücü içerisinde çökme hızının ölçülmesi hedeflenmiştir. Britt vd. (2008) tarafından rapor edilen yönteme eklemeler yapılarak mikro ölçekte tanecik boyutuna sahip HKUST-1 sentezlenmiştir [4]. Banerjee vd. (2009) tarafından rapor edilen yöntem kullanılarak ZIF-68 kristali sentezlenmiştir [2]. Sentezlenen kristaller kullanılarak farklı konsantrasyonlarda karışımlar hazırlanmıştır. Laboratuvarımızda hazırlanan düzenekte ışık şiddeti ölçme cihazı ile çözücü içerisinde bulunan kristaller ile hazırlanan karışım içinden geçen ışık şiddetinin zamana bağlı değişim verisi, kalibrasyon doğrusu oluşturularak kütlenin zamana bağlı değişim verisine dönüştürülmüştür. Bu yöntem ile hem kristallerin çökme hızının hem de kristal topaklarının ortalama boyunun ölçülmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında membran çözeltisi buharlaşma hızının ölçülmesi hedeflenmiştir. Laboratuvarımızda hazırlanan hassas tartı, termokupl ve ısıtmalı sirkülatörden oluşan düzenek ile HKUST-1 içeren membran çözeltilerinin farklı sıcaklıklarda buharlaşma hızı ölçülmüştür. HKUST-1 kristallerinin PEBAX çözeltisi içindeki çökme hızı, membran oluşumu sırasında çözücü buharlaşma hızı ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, iki tip MOF içeren membranların hazırlanma koşulların belirlenmesinde kullanılmıştır. Hazırlanan membranlar SEM görüntüleri ile analiz edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

HKUST-1 taneciklerinin PEBAX-1657 polimerik çözeltisi içinde oda sıcaklığında çökme hızı ışık geçirgenliği verisiyle elde edilmiştir. Elde edilen çökme hızı, aynı çözeltinin kontrollü sıcaklıkta buharlaşma hızıyla karşılaştırılmıştır. Şekil 1'de tanecikler, oda sıcaklığında kurutulan membranın buharlaşma hızından daha hızlı çökmektedir. Üç farklı sıcaklıkta (22°C, 30°C, 48°C) kurutulan membranların buharlaşma hızları karşılaştırıldığında sadece 48°C'de kurutulan membranların homojen bir tanecik dağılımına sahip olabileceği öngörülmüştür. Membranların SEM görüntüleri incelendiğinde beklendiği üzere düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa geçtikçe çöken taneciklerin azaldığı gözlemlenmiştir. Homojen tanecik dağılımı için membranların 48 ºC'de oda koşullarında kurutulmasının en iyi seçenek olduğu fakat bu şekilde kurutulan membranların morfolojisinde hızlı kurumadan dolayı kıvrılma ve bükülmeler olduğu görülmüştür. Sonuç olarak kururken bükülmeyen ve homojen tanecik dağılımına sahip olan mikro boyda HKUST-1 içeren membranların hazırlanmasının

mümkün olmadığı görülmüştür. Dolayısıyla SF6 seçici membran hazırlanması için nano ölçekte tanecik boyutuna sahip HKUST-1 kullanılması uygun görülmüştür.



Şekil 1. Oda sıcaklığında kurutulan membranın buharlaşma hızı ile içerisindeki taneciklerin çökme hızı

Sentezlenen HKUST-1 tanecikleri homojen olmayan bir boy dağılımına sahiptir. Çökme testlerinin yanı sıra tanecik boyutu dağılımı analizi yapılarak ortalama tanecik boyutu elde edilmiştir. Çözücü içerisindeki HKUST-1 kristalinin diferansiyel yükseklikten ölçülen ışık geçirgenlik değerleri kullanılarak kümülatif ve diferansiyel ağırlık dağılımı hesaplanmıştır. Buna göre kristal topaklarının ortalama boyu 5 mikrometre civarındadır. Aynı örnek SEM ile analiz edilmiş ve ortalama tanecik boyutu 4.5 mikrometre olarak belirlenmiştir. Ayrıca Stoke Yasası kullanılarak diferansiyel bir yükseklikte belirli bir zaman aralığında çöken en büyük tanecik/topak boyu hesaplanmıştır. Buna göre ortalama boyu 30 mikrometre olan taneciklerin ilk birkaç dakika içinde çökmesi, tanecik boyutu küçüldükçe ise çökme süresinin uzadığı görülmektedir. Tanecik boyutunun çökme hızıyla doğru orantılı olduğu, Stoke Yasasını destekleyen deney sonuçlarından da görülmüştür. Elde edilen verilerin HKUST-1 ile benzer bir boy dağılımına sahip olan ortalama 50 mikrometre boyundaki ZIF-68 kristalinin karışık matrisli membrana eklenmesinde kullanılabileceği öngörülmüştür. Stoke Yasası kullanılarak hesaplanan ZIF-68 ve HKUST-1 kristallerinin belirli bir zamanda çöken en büyük topak boyu karşılaştırıldığında ZIF-68'in HKUST-1'den çok daha hızlı çöktüğü görülmüştür. Membranın alt tabakasında çöktürülmüş büyük gözenekli ZIF-68 taneciklerinden oluşan destekleyici bir katmanın geçirgenliği arttıracağı düşünüldüğünden hızlı çöken kristallerin avantaj olacağı düşünülmüştür. Elde edilen sonuçlar SEM görüntüleri ile desteklenmiş olup, seçici katmanda homojen dağılmış nano boydaki HKUST-1 ile geçirgen destekleyici katmanda ZIF-68 kristalleri olacak şekilde hazırlanan kompozit membranların performans testleri yapılmaktadır. Ayrıca membranların çözücü buharlaşma hızları matematiksel olarak modellenip deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak, bu süreçte meydana gelen termodinamik olayların daha iyi açıklanacağı düşünülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 121M331 proje numarası ile desteklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Stoke Yasası, Tanecik çökme hızı, Membran buharlaşma hızı, Tanecik boyu analizi, Karışık matrisli membran, MOF

Kaynakça

[1] C.Y. Chuah, Y. Lee, T.-H. Bae, Potential of adsorbents and membranes for SF6 capture and recovery: a review, Chemical Engineering Journal (2020) 126577.

[2] Banerjee, R., Furukawa, H., Britt, D., Knobler, C., O'Keeffe, M., &; Yaghi, O. M. (2009). Control of pore size and functionality in isoreticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties. Journal of the American Chemical Society, 131(11), 3875–3877. https://doi.org/10.1021/ja809459e

[3] Chung, T.-S., Jiang, L. Y., Li, Y., &; Kulprathipanja, S. (2007). Mixed matrix membranes (mmms) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. Progress in Polymer Science, 32(4), 483–507. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008

[4] Britt, D., Tranchemontagne, D., & Yaghi, O. M. (2008). Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. Proceedings of the National Academy of Sciences, 105(33), 11623–11627. https://doi.org/10.1073/pnas.0804900105

[5] Chuah, C. Y., Goh, K., &; Bae, T.-H. (2017). Hierarchically structured HKUST-1 nanocrystals for enhanced SF6 capture and recovery. The Journal of Physical Chemistry C, 121(12), 6748–6755. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00291

TEKSTİL ATIK SUYUNDAN ZEYTİN ÇEKİRDEĞİ İLE BOYAR MADDE GİDERİMİ

Tijen Ennil Bektaş*, Neval Ocak & Büşra Özkul

Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
ennilbektas@comu.edu.tr

Özet

Tekstil sektörü su kullanımın çok olduğu sektörlerden biridir. Tekstil atık suları yüksek oranda boyar madde içerirler. Boyar maddeler sulardaki fotosentetik faaliyetlerin gerçekleşmesine engel olurlar ve sularda ekolojik dengeyi bozarlar. Boyar maddelerin arıtılması su kirliliğinin önlenmesi ve canlı sağlığı için oldukça önemlidir. Boyar madde içeren atık su arıtımı için birden fazla yöntem mevcuttur. Bu çalışmada, zeytin çekirdeği kullanılarak sentetik tekstil atık sularından adsorpsiyon yöntemi ile renk giderimi amaçlanmıştır. Adsorpsiyona pH'ın, adsorban miktarının, temas süresinin ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Elde edilen verilere göre optimum şartlar zeytin çekirdeği için pH 2, adsorban miktarı 1 g, temas süresi 2 saat ve adsorpsiyon sıcaklığı 25°C olarak belirlenmiştir. Deney verileri kinetik modellere uygulandığında, yalancı 1. mertebe hız denklemine zeytin çekirdeğinin uyum göstermediği görülmüştür. Yalancı 2. mertebe hız denklemine ise uyum gösterdiği gözlemlenmiştir. Yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Zeytin çekirdeğinin yalnızca Freundlich izotermine uyum gösterdiği görülmüştür. Termodinamiksel olarak incelendiğinde, zeytin çekirdeği kullanıldığı zaman gerçekleşen tepkime endotermik olup kendiliğinden gerçekleşen bir tepkime değildir.

Problem Durumu

Çevreye karşı duyarlılığımızın gün geçtikçe artması gereken günlerde insan sağlığına sorun teşkil eden en önemli sorunlardan biri de çevre kirliliğidir. Çevre kirliliğine sebebiyet evren en önemli sorun ise su kirliliğidir. Yeryüzünde bulunan suyun yalnızca %0,74'ü içilebilir niteliktedir. Dünya nüfusundaki artış, çevre bilincinin yetersiz olması, sanayi ve teknolojideki hızlı gelişmeler su kullanımının artmasına ve su miktarının azalmasına neden olmaktadır.[1] Su kullanımının büyük bir bölümü endüstride kullanılmaktadır. Tekstil sektörü de bunlardan biridir. Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte giyim ihtiyacı da artmıştır. Türkiye'deki tekstil sanayisinin üretimdeki payı %20 civarındadır.[2] Gelişen tekstil sektörü kullanılan su miktarı ve oluşan atık su miktarını da arttırmıştır. Tekstil endüstrisi atık suları BOİ, KOİ, AKM ve yüksek oranda boyar madde içerir. Arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj edilen boyar madde içeren atık sular ışığın suya girmesini engelleyerek su altında gerçekleşen fotosentetik faaliyetleri olumsuz etkiler. Oksidatif şartlarda biyoçözünürlüğü çok düşüktür ya da hiç yoktur. [3],[4]. Bununla beraber sucul organizmalarda birikerek toksik ve kanserojenik ürünlerin oluşmasını sağlayarak ortamın florasının değişmesine sebebiyet verir. Bu sebeple sulardan uzaklaştırılması gerekir [5-8]. Türkiye'de 350 bin tondan fazla zeytin çekirdeği üretimi gerçekleştirilmektedir. Zeytin çekirdekleri çok ucuza yakıt olarak satılmaktadır. Zeytin çekirdeğinin adsorban olarak kullanılması yakıt olarak

kullanılmasından daha avantajlıdır. Bunun nedeni zeytin çekirdeğinin hem boyar madde gideriminde kullanılması hem de çevre dostu olmasıdır. Bu çalışmada ise doğal atık olan zeytin çekirdeği kullanılarak sentetik tekstil atık sularından adsorpsiyon yöntemi ile renk giderimi amaçlanmıştır.

Yöntem

Deneyde kullanılmak üzere toplanan zeytin çekirdekleri, saf suda yıkanarak temizlendi. Nukleon marka etüvde 50°C'de 96 saat bekletilerek kurutuldu. Demsan markalı öğütücüde öğütülerek elekle elendi. Sonrasında hava ile temas etmeyecek şekilde desikatörde saklanmıştır. 30 g NaCl, 1.6 g Na2CO3 ve 0,1 g Sumifix Supra Blue E-XF bir beherde karıştırılarak saf suyla 1L'ye tamamlandı. Manyetik karıştırıcıda 50°C'de 1 saat boyunca karıştırıldı. Hazırlanan çözeltinin soğuması beklenerek tekstil sanayisi atık suyuna yakın olması amacıyla pH'ı 6,9 olarak ayarlandı ve 100 mg/L derişiminde stok çözelti hazırlandı. Daha sonra stok çözeltiden seyreltme yapılarak hazırlanan 50 mg/L derişiminde 50 mL sentetik tekstil atık suyu zeytin çekirdekleri ile karıştırılarak çalkalamalı su banyosunda adsorpsiyon için temasa getirilmiştir. 24 saat sonunda karıştırıcıdan alınarak, Macherey-Nagel markalı 125 mm çapa sahip filtre kâğıdı yardımıyla süzüldü. Süzülen çözeltilerin absorbans değerleri spektrofotometrede okundu. Çalışma doğrusu denkleminden yararlanılarak %giderim değerleri hesaplandı. Bu işlemler pH, adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık gibi parametreler göz önüne alınarak yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada pH, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin boyar madde giderimindeki etkisi incelenmiştir.

Çalışma pH etkisinin incelenmesiyle başlamış ve aynı sırayla devam etmiştir. Adsorbanda pH düştükçe boyar madde gideriminin arttığı görülmüştür. En uygun pH değeri 2'dir. Optimum pH değeri bulunduktan sonra adsorban dozu miktarının etkisi incelenmiştir. Zeytin çekirdeği miktarı arttırıldıkça boyar madde gideriminin de arttığı görülmüştür ve optimum adsorban miktarı 1 g'dır. Optimum adsorban miktarı belirlendikten sonra temas süresinin etkisi incelenmiştir. Zeytin çekirdeğinde temas süresinin artmasıyla birlikte boyar madde gideriminin de arttığı ve giderimin belirli bir noktadan sonra sabit kaldığı görülmüştür. 2 saat sonunda adsorpsiyon dengeye geldiğinden giderim 2. saatten sonra sabit kalmıştır. Optimum temas süresi 2 saattir. Zeytin çekirdeğinde sıcaklığın artmasıyla birlikte giderimin arttığı görülmüştür ancak giderimlerde büyük fark olmadığı için maliyet açısından düşünülerek optimum adsorpsiyon sıcaklığı 25°C olarak alınmıştır. Termodinamik veriler Tablo 1'de verilmiştir. $\Delta H > 0$ olduğundan tepkime endotermik bir tepkimedir. ΔG değerinin pozitif çıkması yüzeyin boyar maddeye karşı düşük afiniteye sahip olduğunu gösterir. Yani adsorpsiyon tepkimesi kendiliğinden gerçekleşen bir tepkime değildir.

Tablo 1. Zeytin çekirdeği termodinamik verileri

Sıcaklık (°C)	**ΔG° (kJ/mol)**	**ΔS°(J/mol K)**	**ΔH°(kJ/mol)**
25	1211	49,8	15865,6
35	128		
45	241		

Deneyler kinetik olarak incelenmiş ve yalancı 1. mertebe ve yalancı 2. mertebe hız denklemlerine uygulanmıştır. Yalancı 1. mertebe hız denklemine uyum gösterdiği görülmüştür. (Tablo 2)

Tablo 2. Kinetik Sabitler

Hız Sabit	k	R^2
yalancı 1. mertebe	0,17	0,014
yalancı 2. mertebe	1,9	0,99

Yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Zeytin çekirdeğinin yalnızca Freundlich izotermine uyum gösterdiği görülmüştür. (Tablo 3).

Tablo 3. İzoterm Sabitleri

İzoterm	Freundlich			Langmuir		
Sabitler	n	K_f	R^2	q_m	K_L	R^2
	1,17	0,58	0,95	1,17	1,61	0,215

Teşekkür

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. (Proje no:FHD-2023-4249)

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Atık Su, Boyar Madde, Zeytin Çekirdeği.

Kaynakça

[1] Akın, M., & Akın, G. (2007). Suyun önemi, Türkiye'de su potansiyeli, su havzalari ve su kirliliği. Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi, 47(2), 105-118.

[2] Şeker, A. F. (2007). Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyar maddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi (Master's thesis, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü).

[3] Çetin, S. (1995). ''Bir Tekstil Fabrikası Endüstriyel Atık Su Arıtma Tesisinin İncelenmesi'' Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[4] Demirer G., Alkaya E. (2018) ‘’Tekstil Sektöründe Temiz Üretim’’ WWF.

[5] Namal, O.Ö. (2017). Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, Cilt:6 ICOCEE Özel Sayı, 388-396. DOI: 10.17100/nevbiltek.322169

[6] Yıldız, A. (2014). Aktive edilmiş ceviz kabuğuna boyar madde adsorpsiyonu (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

[7[Dursun, Ö. (2022). Reactive Blue 3R ve Reactive Red P4BN tekstil boyar maddelerinin sulu çözeltilerden gideriminde balkabağı atıklarının adsorban olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi (Master's thesis, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

[8] Fakı, A. (2007). Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

KATI DAĞILIMLI AKIŞKAN YATAĞIN GELİŞTİRİLMESİ İÇİN YENİ STRATEJİLER: GAZ-KATI AKIŞ GÖRÜNTÜLEME VE BASINÇ ANALİZİ

Gözde Geçim & Ertuğrul Erkoç*

Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi
ertugrul.erkoc@btu.edu.tr

Özet

Endüstriyel açıdan önemli kimyasal reaksiyonların çoğu gazların tek başına veya katı katalizör partikülleri varlığında karışmasını içermektedir. Katalizör aktivitesine ek olarak, reaktörün performansı akış hidrodinamiklerine bağlı ve verimli karışmanın elde edilmesi çok önemlidir. Geleneksel akışkan yataklarda, katılar sürekli fazda iken gazlar ise dağıtılmış fazdır. Bu reaktörler sıcak nokta oluşumu ve düşük verimliliğe sebep olan kanallaşma veya kümeleşme gibi homojen olmayan akış rejimlerinden kötü etkilenmektedir.

İki veya fazla teğetsel zıt jet ve silindirik karışma çemberinden oluşan vorteks mikserler, jetlerin yakınında oluşan dönen vorteks hareketi ve hortum benzeri eksen etrafında dönen akışla karakterize edilmektedir. Bu konseptte gaz fazının sürekli faz ve katıların dağılmış faz olduğu homojen katı ve gaz karışımı sağlayan bir akış rejimi elde edilmesi ile akışkan yatak performansının iyileştirmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle gaz-katı hidrodinamiği, değişen jet/çember çapına sahip vorteks mikserlerde farklı yoğunluk ve boyutlardaki partiküller kullanılarak çalışılmıştır. Çalışma, hızlı kameranın kullanıldığı akış görüntüleme ile jetler ve çember boyunca kaydedilen anlık basınç değerleri ile gerçekleştirilmiştir.

Problem Durumu

Gaz-katı akışlar genellikle bir gaz ve içerisinde askıda bulunan katı partiküller ile tanımlanmaktadır [1]. Bu tanıma göre gaz-katı akışlar çok sayıda endüstriyel proseste yer almakta ve farklı fenomenlerde oluşmaktadır. Örneğin gaz-katı akışları, katı yakıt yanmasında, toz kömür yanması ile katı atık yakımında ve roket sevkedici yanma reaksiyonlarında yer almaktadır. Genellikle ilaç, gıda, kömür ve maden işleme endüstrilerinde görülen partiküllerin pnömatik olarak iletiminde de gaz-katı akışları ile karşılaşılmaktadır. Akışkanlaşma ise en yaygın olarak görülen gaz-katı akış operasyonudur ve hidrokarbonların katalitik olarak parçalanmasından kimyasalların ve sıvı yakıtların Fischer-Tropsch sentezi ile üretilmesine kadar birçok önemli uygulamada kullanılmaktadır. Bu sebeple endüstriyel proseslerin optimum tasarımı ve gaz-katı akış davranışı içeren akışkanlaşma prosesinin çalışılması oldukça önemlidir [2].

Gazın dağıtıcı bir elekten gönderilerek dağınık faz (dispersed) ve katının ise sürekli fazda (continuous) olduğu geleneksel akışkan yatakların mükemmel gaz-katı teması, çok yüksek ekzotermik reaksiyonlarda

bile sıcak nokta (hot spot) oluşmaması, iyi gaz-partikül ve yatak-duvar ısı transferinin gerçekleşmesi, katıların kolayca taşınımı gibi avantajları bulunmaktadır. Fakat, akışkan yatakların daha fazla dezavantajı bulunmaktadır. Bunlar dağılımdan dolayı gazın geniş kalma zamanı dağılımına sahip olması ve kabarcıklar halinde baypasının gerçekleşmesidir. Ayrıca yoğun karışmadan dolayı katıların da geniş kalma zamanı dağılımı olmaktadır. Bunun yanı sıra yatak iç ekipmanları erozyona uğramakta ve katalizör partikülleri aşınmaktadır. Kalma zamanı dağılımının geniş olması kimyasal reaksiyonlarda dönüşüm ve seçiciliği düşürmektedir. Akışkan yatakların en önemli dezavantajı ise endüstriyel ölçeklendirilmesinin hayli zor olmasıdır [3,4]. Geleneksel akışkan yatakların aksine katının dağınık faz ve gazın sürekli fazda olduğu vorteks tipi jet mikser geometrisinin akışkan yatak olarak kullanılması ile bu dezavantajların önüne geçileceği düşünülmektedir. Geleneksel akışkan yatağa göre katı beslemesinin daha az ve gaz akışının daha fazla olması ile kimyasal reaksiyonlarda elde edilen dönüşüm az olsa bile seçicilik daha yüksek olacaktır. Bu sebeple vorteks tipi akışkan yatakta öncelikle gaz-katı karışma hidrodinamiklerinin belirlenmesi ve akışkanlaşma rejimlerinin ortaya çıkarılması önemlidir [5,6].

Yöntem

Gaz-katı akış hidrodinamiği deneylerinde kullanılan vorteks mikser geometrisi, uzunluğu 1000mm ve çapı 10mm olan karışma çemberi ile bu çembere teğetsel olarak bağlanan ve hidrolik çapı 5mm olan, 5mmx5mm kesit alanındaki jetlerden oluşmaktadır.

Ek olarak, jet çapının çember çapına oranı değiştirilerek Djet/Dç= 1/2, 1/3, 1/4 oranlarında reaktörler üretilmiştir.

Gaz-katı karışma hidrodinamiğinin belirlenebilmesi için akış görüntüleme ve akışkanlaşma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gaz-katı akışkanlaşma görüntüleri Dantec Dynamics marka PIV sistemine bağlı CMOS kamera (Speedsense 1040, 2330x1723 piksel) ile elde edilmiştir. Akışın görüntülenebilmesi için, 50W gücüne sahip LED lamba kullanılmıştır. Katı partiküller, çembere yerleştirildikten sonra sabit katı yüksekliğinin ve yatak akış rejiminin elde edilmesi için belirli bir süre beklenmiştir. Ardından Labview® ile kontrol edilen akış kontrol cihazları aracılığıyla gaz akışı kontrol edilerek teğetsel jetlerden eşit eşit Re sayısı değerinde kuru hava beslemesi yapılmıştır. Sabit yatak akış rejiminden başlayarak Re sayısı arttırılmış ve gaz-katı akış davranışı hem akış görüntüleme hem de basınç transdüserleri ile takip edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çizelge 1 ve 2'de basınç düşüşü analizi ve akış görüntüleme deneylerine göre belirlenen akışkanlaşma rejimleri gösterilmektedir. Basınç düşüşü analizine göre basınç düşüşünün maksimum olduğu nokta minimum akışkanlaşma Re sayısı olarak belirlenmiştir. Ardından basınç düşüşünün sabitlendiği bölge tam akışkanlaşma bölgesi ve basınç düşüşünün azalmaya başladığı nokta ise terminal Re bölgesi olarak tanımlanmıştır. Basınç düşüşü analizine göre belirlenen minimum Re sayısı ve terminal Re sayısı aralığındaki bölgeler bu çalışmada sunulan vorteks mikser geometrisinin çalışma aralıkları olarak belirlenmiştir. Bu bölgelerde gözlenen tam akışkanlaşma bölgelerinde katı partiküllerin askıda kaldığı homojen akışkanlaşma bölgeleri elde edilmiştir. Ayrıca, akış görüntülerine göre belirlenen akışkanlaşma

rejimi haritalarına göre de çemberde gözlenen kanallaşma ve kabarcıklaşma gibi homojen olmayan akış profilleri belirlenmiştir.

Çizelge 1: Farklı partiküller için basınç düşüşü analizine göre belirlenen Remf, Recf ve Ret değerleri (Djet/Dç=1/2).

Partikül	Remf	Recf			Ret
		I	II	III	
ZnO-1	70	80-160	170-440	460-550	440
ZnO-2	50	110-150	180-220	240-300	300
SiO2-1	30	90-220	280-380	-	220
SiO2-2	50	110-160	170-220	400-650	220
SiO2-3	50	80-150	160-320	-	320
Al2O3-1	30	60-130	-	-	130
Al2O3-2	70	180-300	300-380	420-500	500
Al2O3-3	50	120-240	320-500	-	500
TiO2-1	40	50-240	-	-	220
TiO2-2	70	100-220	340-550	-	220
TiO2-3	20	80-140	-	-	140

Çizelge 2: Farklı geometriler için basınç düşüşü analizine göre belirlenen Remf, Recf ve Ret değerleri (TiO2-3).

Partikül	Remf	Recf			Ret
		I	II	III	
Djet/Dç=1/2	20	80-140	-	-	140
Djet/Dç=1/3	60	80-180	360-700		180
Djet/Dç=1/4	60	160-400	-	-	400

Katı tane boyutu, katı yüklemesi ve akışkanlaşma gaz hızı akışkanlaşma davranışını ve dolayısıyla karışma kalitesini etkileyen en önemli parametrelerdir. Halkasal gaz kanallarının oluşmasına ve olası basınç düşüşü artışına sebebiyet vermemesi açısından katı yüklemesi oldukça önemlidir ve partikül akış hızı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Jetlerin Reynolds değeri minimum akışkanlaşma değerinin belirlenmesi ve homojen gaz-katı karışmasının elde edilebilmesi açısından oldukça önemlidir. Gaz-katı dağılımı ve bunun değişimi akışkan yatak sistemi için oldukça etkili olduğundan yataktaki katı

dağılımını veya boşluk dağılımını ölçebilmek oldukça önemlidir. Yatakta katı partiküllerin ayrışması karışmayı etkilemekte ve gaz reaktanın dönüşümüne etki etmektedir.

Çemberin farklı noktalarına yerleştirilen basınç transdüserleri ile çemberin farklı noktalarındaki basınç farkları ölçülmüş ve gaz katı akış rejiminin kararlı halden kaotik hale geçtiği bölgeler belirlenmiştir. Çember çapı arttığında minmum akışkanlaşma Reynolds sayısı artmış ancak akışkanlaşma terminal hızına çok önemli bir etkisi olmamıştır. Farklı partiküllerin farklı yoğunluk ve boyutlarında farklı akışkanlaşma karakteristiklerinin elde edilmesi partikül boyutunun akışkanlaşma hidrodinamiği üzerindeki etkisinin önemini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Gaz-katı akış, vorteks mikser, basınç analizi, akış görüntüleme

Kaynakça

[1] Crowe, C. Schwarzkopf, J. Sommerfeld, M. Tsuji, Y. (2011). Droplet-Particle Cloud Equations, *In Multiphase Flows with Droplets Particles* (2nd edition pp. 235-258), New York:CRC Press.

[2] Fan, L.S. & Chao Z. (1999). *Principles of gas-solid flows.*Cambridge University Press, Cambridge.

[3] Werther, J. & Hartge, E. U. (2004). Modeling of industrial fluidized-bed reactors. *Industrial & engineering chemistry research, 43(18),* 5593-5604.

[4] Kumaş, F. (2009). *Akışkan Yatakta Hidrodinamik Yapinin Sistem Davranışına Etkisi.* (Yüksek Lisans Tezi). Dumlupınar Üniversitesi, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Kütahya.

[5] Anantharaman, A. Cocco, R.A. Chew, J.W. (2018). Evaluation of correlations for minimum fluidization velocity (Umf) in gas-solid fluidization, *Powder technology, 323,* 454-485.

[6] Niyogi, K. Torregrosa, M.M. Pantzali, M.N. Heynderickx, G.J. Marin, G.B. (2017). Experimentally validated numerical study of gas-solid vortex unit hydrodynamics, *Powder Technology, 305,* 794-808.

[7] Bi, H.T. (2007) A critical review of the complex pressure fluctuation phenomenon in gas–solids fluidized beds, *Chemical Engineering Science, 62(13),* 3473-3493.

[8] Van Ommen, J.R., Sasic, S., Van der Schaaf, J., Gheorghiu, S., Johnsson, F., Coppens, M.-O. (2011). Time-series analysis of pressure fluctuations in gas–solid fluidized beds–A review, *International Journal of Multiphase Flow, 37(5),* 403-428.

YÜKSEK BASINÇLI HOMOJENİZATÖRÜN EKSTRAKSİYON PROSESLERİNDE KULLANIMININ İNCELENMESİ

Melisa Lalikoğlu [1,*], Yahya Baş [2], Aysu Ela Badalıoğlu [2], Ahmet Ertuğrul Işyar [2] & Yavuz Selim Aşçı [2]

[1] Kimya Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Kimya Bölümü İstanbul Üniversitesi
melisad@iuc.edu.tr

Özet

Biyoteknolojinin en önemli ürünlerinden biri olan organik asitler gıda ve kimya endüstrisi için çok önemli bir yere sahiptir. Organik asitlerin üretiminde en çok tercih edilen yöntem biyoteknolojik bir proses olan fermantasyon yöntemidir. Ancak oluşan asit fermantasyon çözeltisi içinde genellikle %10' dan daha seyreltik olarak bulunmaktadır. Bu nedenle de bu asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmaları büyük bir öneme sahiptir. Bu çalışma, çeşitli karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasında yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon yönteminin iyileştirilmesi üzerinedir. Bu amaçla karıştırma işleminin yüksek basınçlı homojenizatör kullanılarak daha etkin gerçekleştirilmesi sağlanacaktır. Böylece organik ve su fazının birbiri ile olan temas yüzeyi maksimuma çıkarılarak daha hızlı bir kütle transferi gerçekleştirilmesi sağlanacaktır. Ayrıca kesikli olarak gerçekleştirilen ekstraksiyon prosesinin, yüksek basınçlı homojenizatör ile sürekli bir proses olarak gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir. Çalışmamızda farklı zincir uzunluğuna sahip karboksilli asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinden etkili bir ekstraktan madde yardımıyla reaktif ekstraksiyon yöntemiyle ayrılması incelenecektir. Yüksek basınçlı homojenizatörün ekstraksiyon prosesine etkisi incelenecektir. Elde edilen sonuçlar dağılma katsayısı (D), ekstraksiyon etkinliği (E) ve yükleme değeri (Z) parametreleri hesaplanacaktır.

Problem Durumu

Biyokütlenin karboksilik asitlere biyokimyasal dönüşümünden sorumlu olan mikroorganizmaların üretkenliği, son ürün inhibisyonu ile sınırlıdır. Bu nedenle, karboksilik asitler, büyük hacimli sulu çözeltilerde çok düşük konsantrasyonlarda oluşma eğilimindedir. Karboksilik asitlerin fermantasyon çözeltisinden ayrılması, geri kazanılması ve saflaştırılması bir sorun olmaya devam etmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu karboksilli asitlerin fermantasyon ortamından ve sulu çözeltilerinden ayrılmasında kullanılan çevre dostu ve ekonomik ayırma işlemlerinden en önemlilerinden bir tanesidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde reaktif madde kullanılmasıyla bu işlem reaktif ekstraksiyon olarak adlandırılmaktadır. Reaktif ekstraksiyon, reaktif madde ve asit molekülleri organik fazda bir kompleks oluşturarak daha fazla asidin sulu fazdan uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Bu işlemde, geleneksel organik solventler viskoziteyi düşürmek için seyreltici olarak kullanılır [1-3]. Her iki ekstraksiyon sisteminde de su ve organik fazın temas ederek, fazlar arası denge kurulması için kesikli bir yolla karıştırma yapılması gerekmektedir. Gerek laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen çalışmalarda gerekse

endüstriyel uygulamalarda çalkalamalı veya pervaneli fiziksel karıştırma sistemleri kullanılmaktadır. Çalışmamızda, günümüzde kullanımı giderek yaygınlaşan yüksek basınçlı homojenizatör sistemlerinin ekstraksiyon proseslerinde kullanılmasının ekstraksiyon etkinliğine etkisi araştırılacaktır. Organik faz ve su fazı karışımı yüksek basınç uygulanarak dar yarıklara sahip bir valf veya membrandan geçmeye zorlanır. Boşluktan yüksek hızda geçen partiküllerin mikronize olması sonucunda yüzey alanı artarak daha hızlı bir kütle transferi meydana gelmesi beklenmektedir [4-7].

Yöntem

Farklı yapıdaki karboksil asitlerin seyreltik sulu çözeltileri, fermentasyon sonrası çözeltisini modellemek amacıyla ağırlıkça %10'luk konsantrasyonda hazırlanacaktır. Çeşitli geleneksel organik solventler kullanılarak hem fiziksel ekstraksiyon, hem de ortama ekstraktan madde eklenerek reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilecektir. Fiziksel ekstraksiyon denemelerinde su fazı ve organik faz oranı (1:1) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Reaktif ekstraksiyonda ise organik faza maksimum hacimce %50 olacak şekilde farklı miktarlarda ekstraktant ilave edilerek ekstraksiyonun gerçekleştirilecektir. Stansed Pressure Cell Homojenizatör Cihazı'na besleme aşamasında iki fazın aynı anda sisteme beslenebilmesi için basınç uygulanmaksızın pre-fill denilen ön karıştırma işlemi birkaç defa yapılacak, daha sonra bir heterojen karışım halindeki ekstraksiyon karışımı cihaza 50 MPa -100 MPa arasında değişen basınç değerleriyle beslenerek ekstraksiyon aşamasında homojenizasyon işlemi yapılarak hızlı karıştırmanın etkisi incelenecektir. Bu işlem sonrasında homojenizatör çıkışında fazlar öncelikle Nüve NF 1200 model santrifüje alınarak su ve organik fazın birbirinden ayrılması sağlanacaktır. Sonrasında su fazındaki asit konsantrasyonu, Schott Titronic 300 Manuel Titratör ile asit-baz titrasyonu yöntemiyle tayin edilecektir. Elde edilen sonuçlardan karboksilli asit cinsinin, ekstrantan miktarının, çözücü cinsinin ve aynı zamanda homojenizatör içerisindeki basınç değerinin ekstraksiyona olan etkisi yorumlanacaktır. Elde edilen değerler üzerinden ekstraksiyon işlemlerinin dizayn parametreleri olan, D, Z, E parametreleri hesaplanacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada farklı zincir uzunluğuna sahip karboksilli asitlerin sulu çözeltilerden ayrılmasında sıklıkla tercih edilen fiziksel ve reaktif ekstraksiyon yönteminde, yüksek basınçlı homojenizatör kullanılmasının ayırma üzerine etkisi görülecektir. Çözücü olarak geleneksel organik çözücüler seyreltici olarak seçilirken, literatürde en sık kullanılan ekstraktlardan biri (trioktilamin ya da tributilfosfat) reaktif madde olarak belirlenecektir. Karboksilli asit cinsinin, ekstrantan miktarının, çözücü cinsinin ve homojenizatör içerisindeki basınç değerinin ekstraksiyona olan etkisi incelenecektir. Klasik yöntemlerle yapılan karboksilli asitlerin ekstraksiyon uygulamalarında fazlar arasında konsantrasyon dengesinin oluşması 30-180 dk arasında sürebilmektedir. İki sıvı fazın teması için, hazırlanan karışım bir karıştırma haznesinde bir süre muamele edilmekte ve sonrasında fazların tekrar birbirinden ayrılması beklenmektedir. Hem fiziksel hem reaktif ekstraksiyon sisteminde iki fazın temas ederek kütlesel denge kurulması için kesikli bir yolla karıştırma yapılması gerekmektedir. Gerek laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen çalışmalarda gerekse endüstriyel uygulamalarda çalkalamalı veya pervaneli fiziksel karıştırma sistemleri kullanılmaktadır. Bu durumlar göz önüne alındığında kesikli ve yavaş olarak gerçekleşen ayırma işleminin, yüksek basınçlı homojenizatörle daha hızlı ve sürekli bir proses olmasına

imkân sağlayacağını düşünmekteyiz. Enerji tasarrufu anlamında değerlendirildiğinde ise; yüksek basınçlı homojenizatörlerin basınç tutması ve dekompresyonu sırasında güç gerekmez. Güç, yalnızca artan basınçta sağlanmalıdır. Dolayısıyla, yüksek basınçlı homojenizatörler, daha kısa ayırma süresinin yanı sıra enerji tasarrufuna da yardımcı olur. Literatürde bu kapsamda yapılmış olan bir çalışmaya rastlanmadığından, bu çalışmadan elde edilecek verilerin, önemli endüstriyel bir inovasyona başlangıç oluşturma potansiyeli barındırmakta olduğu düşünülmektedir. Kesikli ve uzun süre işlem yapılarak gerçekleştirilen bir proses adımının hızlandırılması büyük önem arz etmekte olmaktadır. İlerleyen çalışmalarımızda planlanan ise, oda sıcaklığında çalışan yüksek basınçlı homojenizatörlerin, bitkilerdeki ısıya duyarlı birçok organik bileşiğin çıkarılmasında kullanılmasıdır. Özellikle ilaç ve kozmetik endüstrisinde sıklıkla kullanılan uçucu yağların, yüksek basınçlı homojenizatörler ile hızlı ve ekonomik bir şekilde kolayca ekstrakte edilebileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yüksek Basınçlı Homojenizatör, Ekstraksiyon, Karboksilli asit

Kaynakça

[1] Badea, G. I., & Radu, G. L. (Eds.). (2018). *Carboxylic Acid: Key Role in Life Sciences*. BoD–Books on Demand.

[2] López-Garzón, C. S., & Straathof, A. J. (2014). Recovery of carboxylic acids produced by fermentation. *Biotechnology advances*, *32*(5), 873-904.

[3] Alonso, S., Rendueles, M., & Díaz, M. (2015). Microbial production of specialty organic acids from renewable and waste materials. *Critical Reviews in Biotechnology*, *35*(4), 497-513.

[4] Schultz, S., Wagner, G., Urban, K., & Ulrich, J. (2004). High-pressure homogenization as a process for emulsion formation. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, *27*(4), 361-368.

[5] Dumay, E., Chevalier-Lucia, D., Picart-Palmade, L., Benzaria, A., Gràcia-Julià, A., & Blayo, C. (2013). Technological aspects and potential applications of (ultra) high-pressure homogenisation. *Trends in Food Science & Technology*, *31*(1), 13-26.

[6] Innings, F., & Trägårdh, C. (2007). Analysis of the flow field in a high-pressure homogenizer. *Experimental Thermal and Fluid Science*, *32*(2), 345-354.

[7] Comuzzo, P., & Calligaris, S. (2019). Potential applications of high pressure homogenization in winemaking: A review. *Beverages*, *5*(3), 56.

DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜLERİN KARBOKSİLLİ ASİTLERİN EKSTRAKSİYONUNDA ÇÖZÜCÜ OLARAK KULLANILMASININ İNCELENMESİ

Yavuz Selim Aşçı [1,*], Melisa Lalikoğlu [2], Yahya Baş [2], Edanur Kordon [1], Aybike Uthan [1] & Ayşe Mine Anur [1]

[1] Kimya Bölümü İstanbul Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
sasci@istanbul.edu.tr

Özet

Kimya endüstrisi incelendiğinde üretim süreçleri içerisinde hedef bileşenlerin ticari formlarında saflaştırılmalarının elde edilmeleri kadar hayati olduğu görülmektedir. Günümüzde tüketilen kimyasalların dünya üzerindeki miktarları sıralandığında çözücülerin ilk sıralarda yer aldığı görülmektedir. Ancak bununla birlikte dünyanın ekolojik düzeninin bozulmasında bu çözücülerin en büyük etkiye sahip kimyasal gruplardan birisi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle çözücülerin zararlı etkilerini önlemek veya alternatiflerini bulabilmek için yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Deep Eutectic Solvent (DES) adıyla literatüre giren DES'ler alternatif çözücü sınıfının 2000'li yılların başında keşfedilen önemli bir üyesi haline gelmiştir.

Bu çalışmanın temel konusunu ekstraksiyon uygulamalarında kullanılabilecek bir hidrofobik DES elde edilmesi ve ekstraksiyon uygulamalarında kullanımının incelenmesi oluşturmaktadır. Ekstraksiyon prosesleri üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle bir ekstraktant varlığında gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon yöntemiyle yapılan çalışmalarda karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılması üzerine çok sayıda örnek bulunduğu görülmektedir.

Çalışmada karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasında hazırlanan yeni nesil DES'lerin etkinliği incelenecektir. Elde edilen sonuçlar üzerinden endüstriyel uygulamalarda ihtiyaç duyulan temel tasarım parametreleri dağılma katsayısı (D), yüzde ekstraksiyon etkinliği (%E) ve ekstraktan kullanıldığı durumlaralışmada da yükleme değeri (Z) hesaplanacaktır.

Problem Durumu

Endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olan karboksilik asitlerin doğal yolla üretildiği fermantasyon işleminde karboksilik asitler seyreltik sulu çözeltileri (ağırlıkça % 10) halinde elde edilmektedir. Benzer şekilde proses yan ürünü olan veya endüstriyel atık sularda bulunan karboksilik asitlerin de çevresel ve ekonomik nedenlerle sulu ortamlardan ayrılmaları istenir. Ancak karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ve suya olan yüksek ilgilerinden dolayı derişiklendirilmesi zor ve maliyetli işlemlerdir. Bu nedenle destilasyon, adsorpsiyon ve ekstraksiyon gibi pek çok geleneksel ayırma işlemleri

kullanılarak yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında literatürde en yaygın kullanılan yöntemin ekstraksiyon prosesi olduğu görülmektedir [1-3].

Ekstraksiyon uygulamalarında büyük hacimlerde çözücü kullanılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda günümüzde halen geleneksel organik çözücüler kullanılmaktadır. Çevre Koruma Örgütü (Environmental Protection Agency, EPA) tarafından yayınlanan raporlarda atmosferdeki hava kalitesini ve iklim dengesini bozan kirleticiler arasında çözücülerin büyük payının olduğu belirtilmektedir [4].

Başlangıçta insan hayatını büyük ölçüde kolaylaştıracak bir faaliyet alanı olarak görülen kimya bilimi, günümüzde toplumun karşı karşıya kaldığı evrensel kirliliğin sebebi olarak görülmeye başlanmıştır. Enerji tüketiminin artması, atık oluşumu ve tehlikeli çözücü ve reaktiflerin kullanımı kimya endüstrisinin en büyük problemleri olarak değerlendirilebilir. Sorunların temeli olduğu düşünülen kimya sektörü, çözümleri de kendi içinde barındırmaktadır.

Kimya endüstrisinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi çalışmalarının önemli kollarından birini yeşil kimya süreçleri oluşturmaktadır. Bu alanda en yoğun araştırmaların daha çevre dostu çözücülerin kullanımını üzerine yapıldığı söylenebilir. DES'ler, yeşil kimya alanının yeni ve en parlak üyelerinden biri haline gelen önemli bir keşiftir. Çok sayıda doğal ve çevre dostu bileşenlerle hazırlanan bu çözücülerin çok farklı alanlarda etkinliği üzerine çalışmalar yürütülmektedir [5-7].

Bu çalışmada son yıllarda keşfi gerçekleştirilen DES ekstraksiyon işlemlerinde organik faz olarak kullanımının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu noktada fiziksel ekstraksiyon ve reaktif ekstraksiyon işlemelerinin en yaygın kullanıldığı uygulamalardan olan fermantasyon sonrası karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılması üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmada mentol bazlı hidrofobik bir ötektik karışım çözücü olarak kullanılmıştır.

Yöntem

Demelerde kullanılmak üzere hidrofobik karakterli Mentol bileşiği hidrojen bond acceptor (HBA), dekanoik asit, tributil fosfat hidrojen bond donör (HBD) maddeler uygun kompozisyonda karıştırılarak bir çözücü elde edilecektir.

Ekstraksiyon denemelerinde farklı yapı ve uç gruplar içeren karboksilli asitlerle çalışılması hedeflenmektedir. İlk aşamada asetik asit, malik asit, propiyonik asit ve formik asit ile çalışılması düşünülmektedir. Asitlerin ağırlıkça % 5-10-15 yüzdelerinde sulu çözeltisi hazırlanacaktır.

Reaktif olarak TOA (trioktilamin) ile denemeler yapılması hedeflenmektedir ve reaktif miktarları da farklı miktarlarda kullanılarak kıyaslama sağlanacaktır. Denemelerde kullanılan reaktifin çözücüyle farklı konsantrasyonda çözeltileri hazırlanarak ekstraksiyon işlemini gerçekleştirecek organik faz hazırlanacaktır. Herbir çözücü ve reaktif konsantrasyonu için organik faz karışımları 50 mL'lik erlenlere hazırlanacak ve 1:1 hacim oranı ile üzerlerine asit çözeltileri ilave edilecektir. Ön denemelerde ilk olarak reaktif ekstraksiyon işleminin dengeye gelme süresi tespit edilecektir. Sonrasında tüm denemeler aynı süre boyunca 25 oC sıcaklıkta gerçekleştirilecektir. Fazlar arası geçişin en hızlı ve kesin şekilde

gerçekleşmesi için bir çalkalayıcılı su banyosuna ihtiyaç duyulmaktadır. Analiz işlemi araştırma laboratuvarımızda bulunan otomatik titratörde 0.1 N NaOH kullanılarak titrasyon yöntemi ile yapılacaktır. Organik fazdaki asit miktarları kütle denkliginden de bulunarak deneysel sonuçlar teyit edilecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada geniş kullanım alanına sahip karboksilik asitlerin sulu çözeltilerinden öne çıkan tekniklerden biri olan reaktif ekstraksiyon yöntemiyle geri kazanılmasında, çevre ve sağlık açısından zararsız, yeşil çözücü olarak nitelendirilen DES'ler ile organik faz oluşturulması amaçlanmıştır.

Yüksek miktarlarda kullanılacak çözücüler için ekonomik bir alternatif DES'in hazırlanması hedeflenmektedir. Ayrıca yeni çözücünün stabiltesi de incelenecektir. Bu yeni çözücünün etkinliği geleneksel çözücü grupları ile karşılaştırılacaktır. Çalışma kapsamında farklı sayıda karboksil ve hidroksil grubu içeren asitlerin yüksek verimle ekstraksiyonunun gerçekleştirilmesi üzerine deneyler gerçekleştirilecektir.

Çalışmada kullanılan herbir asit için farklı TOA konsantrasyonlarının (0,14-0,85 mol/L) ekstraksiyon etkinliği üzerine etkisi incelenecektir. Solvent olarak, oda koşullarında gerçekleştirilecek ekstraksiyon uygulamaları için fizikokimyasal özellikleri uygun olan alternatifler içerisinden seçilen 3 farklı mentol mol fraksiyonuna sahip HDES (0,2, 0,4 ve 0,6) kullanılacaktır. Böylece HDES bileşiminin verime etkisi incelenmiştir. Asetik, glikolik, malik ve sitrik asidin ekstraksiyon sonrası her iki fazdaki molce konsantrasyonları ve elde edilen E % değerleri sunulacaktır.

Gerçekleştirilen ilk denemelerde özellikle malik (134 g/mol) ve sitrik asit (192 g/mol) gibi diğerlerine göre yüksek molekül ağırlığına sahip karboksilli asitlerin %90 ve üzerinde sulu çözeltilerinden uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Bu başarılı sonuçlar sonrasında kullanılan çözücü kompozisyonu, ayrılacak asit cinsi, reaktif miktarı gibi parametrelerin optimum değerlerinin elde edilmesidir. Bu sayede karboksilli asitlerin ayrılması için hazırlanan DES'lerin kullanımının kapsamlı bir analizi yapılmış olacaktır.

Ayrıca ekstraksiyon uygulamalarında kullanılmasının dışında farklı uygulamalar için de yeni bir çözücü kazandırılmış olabilecektir. Özel bir alanda yapılan bu deneme, literatüre ve kimya endüstrisine yeni bir çözücü kazandırılması ümidiyle gerçekleştirilmektedir. Bu noktada ülkemizde dışa bağımlı olduğumuz yüksek maliyetli çözücüler yerine kolaylıkla elde edilebilecek daha ekonomik alternatiflerin kullanılması mümkün olabilecektir. Bu nedenle iklim değişikliği ve çevresel zararları azaltacak etkiler beklentiler içerisindedir.

Anahtar Kelimeler: Derin ötektik çözücüler, ekstraksiyon, karboksilli asitler

Kaynakça

1. Tamada, J. A. and C. J. King (1990) Extraction of carboxylic acids with amine extractants: 3. Effect of temperature, water coextraction, and process considerations.*Ind. Eng. Chem. Res.* 29: 1333–1338.
2. Djas, M., & Henczka, M. (2018). Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review. *Separation and Purification Technology*, *201*, 106-119.
3. Wasewar, K. L. (2012). Reactive extraction: an intensifying approach for carboxylic acid separation. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, *3*(4), 249.
4. IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang.
5. Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., & Sangoro, J. R. (2020). Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications. *Chemical reviews*, *121*(3), 1232-1285.
6. Aşçı, Y. S., Lalikoglu, M. (2021). Development of new hydrophobic deep eutectic solvents based on trioctylphosphine oxide for reactive extraction of carboxylic acids. Industrial & Engineering Chemistry Research, 60(3), 1356-1365.
7. Lalikoglu, M., Aşçı, Y. S., Sırma Tarım, B., Yıldız, M., Arat, R. (2022). Hydrophobic deep eutectic solvent effect on acrylic acid separation from aqueous media by using reactive extraction and modeling with response surface methodology. Separation Science and Technology, 57(10), 1563-1574.

DENİZ SUYUNDAN GEMİ KÖKENLİ PETROL KİRLİLİĞİNİN SİLİKA AEROJEL İLE GİDERİLMESİ

Noor Khader Hussain Hussain [1,*], Didem Saloğlu Dertli [1] & Ahmet Alper Aydın [2]

[1] Afet Yönetimi Enstitüsü, Afet ve Acil Durum Yönetimi Anabilim Dalı Istanbul Teknik Üniversitesi
[2] Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Istanbul Teknik Üniversitesi
hussain21@itu.edu.tr

Özet

Petrol ve petrol ürünlerinin enerji talebinin karşılanmasındaki payı sanayileşmenin ve şehirleşmenin etkisiyle artmaktadır. Giderek artan tüketim, petrolün çıkarıldığı ve işlendiği bölgelerden çok daha uzaktaki noktalara taşınmasını bir gereklilik haline getirmektedir. Petrol taşımacılığının büyük bir kısmı maliyetlerinin görece düşük olması nedeni ile deniz yolu ile gerçekleştirilmektedir. Petrolün tankerlerle deniz aşırı taşınması sırasında yaşanan kazalarla ve gemi işletmeciliğindeki ihmaller bu kirliliğin iki ana sebebi olarak belirmektedir. İstanbul Boğazı, gemilerin sintine ve balast suları nedeni ile düzenli olarak petrol kirliliğine maruz kalmaktadır. Bu nedenle İstanbul Boğazı'nın maruz kaldığı ve kalabileceği petrol kaynaklı kirliliğin bertaraf edilmesi her geçen gün daha önemli bir sorun olarak belirmektedir.

Sunulan çalışmada, İstanbul Boğazı'ndaki gemi kökenli petrol kirliliğinin boyutları ve bu kirliliğin silika aerojel kullanılarak hangi ölçülerde giderilebileceği incelenmiştir. Çalışma kapsamında, İstanbul Boğazı'nda yer alan İstinye Koyu'ndan alınan deniz suyu ile çalışılmıştır. Çalışmanın ilk adımında silika aerojel sentezlenmiş ve aerojelin yapısal, ısıl, morfolojik ve yüzey-kesit özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FT-IR, TGA, DSC, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, silika aerojel ile deniz suyundaki petrol kaynaklı kirliliklerin giderimi adsorpsiyon ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar izoterm, kinetik, termodinamik ve yeniden kullanılabilirlik açısından irdelenmiştir.

Problem Durumu

Petrol, geçtiğimiz yüzyılda Dünya'da en çok kullanılan enerji kaynağı olmuştur. Gittikçe artan sanayileşme nedeniyle, petrol-bazlı maddeler insan yaşamın her noktasına entegre olmuş durumdadır. Bu nedenle, petrol çoğunlukla petrol kuyuları ve rafinelerinden kilometrelerce uzağa nakliye edilmektedir. Deniz ulaşımının düşük maliyeti nedeniyle petrol çoğunlukla deniz yoluyla nakliye edilmektedir, ancak bu durum, nakliye sırasında meydana gelebilecek olası petrol sızıntılarından dolayı doğabilecek birçok sağlık, güvenlik ve çevresel kaygıyı beraberinde getirmektedir [1-3].

Sunulan çalışmanın amacı, petrol sızıntılarından dolayı oluşabilecek çevresel tehlikelere ışık tutmak ve İstanbul Boğazlar Bölgesi'nde oluşabilecek olası petrol sızıntılarından doğacak etkileri en aza indirmek adına uygulanabilecek etkin bir müdahale metodu sağlamaktır.

Bu bağlamda, çalışmada kullanılan atık su arıtma yöntemi olan adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir veya birden fazla iyon ya da moleküllerin birikmesi ve derişiminin artması olarak

tanımlanmaktadır. İyi bir adsorbanın temel özelliği, birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Katı veya sıvı olabildiği gibi doğal ya da yapay da olabilir [4]. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler, katı-sıvı adsorpsiyonu atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi, su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır [5]:

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması

Bu bağlamda, deniz sularındaki gemi kaynaklı petrol türevlerinin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, kullanılan absorbanın cinsine bağlı olarak diğer yöntemlere oranla daha ekonomik ve etkin bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sebeplerden ötürü, gemi kökenli petrol kirliliğine sahip deniz suyunun sentezlenen silika aerojel kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi, adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik parametreler sunulan çalışma kapsamında incelenmiştir.

Yöntem

Silika aerojellerin hazırlanması sol-jel yöntemi ile yapılmıştır. Sol-jel polimerizasyonu, aerojel hazırlanması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sunulan çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak aerojellerin sentezi için Na_2SiO_3 ve H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyonun sonunda, jelasyon elde edilmiş, jelasyondan sonra numune 3 saat boyunca yaşlanma işlemine tabii tutulmuştur. Na^+ iyonlarını uzaklaştırmak için silika aerojel distile su ile yıkanmıştır. Yüzey modifikasyonu için molar oranı 1:1 olacak şekilde metanol:hekzan çözeltisi kullanılmış ve sonrasında silika aerojel numunesi 24 saat kurutulmuştur [6].

Sentezlenen silika aerojelin deniz suyu arıtımı için etkinliğinin incelenmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla adsorban olarak sentezlenen aerojel kullanılarak gemi kökenli petrol kirliliğine sahip deniz suyu kesikli adsorpsiyon yöntemi ile arıtılmıştır. Ayrıca, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiştir. Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Weber-Morris partikül içi difüzyon, Elovich ve Bangham kinetik modeller ile de adsorpsiyonunun hız sınırlayıcı adımları belirlenmiştir. Gemi kökenli petrol türevlerinin deniz suyundan gideriminde termodinamik parametreler, ΔGo, ΔSo ve ΔHo hesaplanmış, ΔGo ve ΔSo değerinin negatif, ΔH0 değerinin ise pozitif olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak sentezlenen silika aerojel ile petrol türevlerinin adsorpsiyonunun endotermik, uygulanabilir ve spontan olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen silika aerojelin en az beş kez tekrar kullanımında adsorpsiyon kapasitesi açısından önemli bir değişikliğin olmadığı saptanmıştır [7-11].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Her petrol sızıntısı temizliği araştırmasını kendi içinde farklı kılan durum, aslında hiçbir petrol sızıntısının diğerlerine benzememesinden kaynaklanmaktadır. Bunun nedeni, petrolün suda yayılmasını etkileyen birçok değişken olması, bu değişkenlerin petrolün miktarını ve türünün (ham veya rafine) nasıl dağıldığını etkilemesi ve deniz suyundaki bir sızıntının tatlı sudan farklı olmasıdır. Özellikle aerojel, aktif karbon ve karbon fiber gibi yüksek gözenekliliğe sahip yapılar kullanıldığında yüksek oranda bir arıtmanın gerçekleştirilebileceği öngörülmüştür. Özellikle sentezlenen silika aerojelin sentez mekanizması, karakterizasyonları, petrol içerikli deniz suyuna uygulama sonuçları incelendiğinde, sunulan çalışmanın kapsamlı ve elde edilen sonuçların literatüre ve endüstriye katkı yapabilecek nitelikte olacağı düşünülmüştür. Ayrıca, olası bir kaza durumunda petrol sızıntılarını daha efektif bir şekilde kontrol etmek ve temizlemek konusunda silika aerojelin kullanılmış olması önemli bir sonuçtur.

Bu eksende yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, sentezlenen silika aerojelin karaktarizasyonu için FTIR spektrumu incelendiğinde, silika aerojelin karakteristik piklerinin hepsini içerdiği tespit edilmiştir. Bu spektrumda Si-O-Si simetrik germe titreşimini gösteren adsorpsiyon piki ve Si-OH gruplarına ait gerilme titreşim pikleri görülmüştür. Bu sonuç başarılı bir sentez olduğunu göstermektedir. Silika aerojel ile gemi kökenli petrol türevlerinin gideriminde adsorpsiyon mekanizmasını anlayabilmek için gerçekleştirilen izoterm çalışmalarına göre Freundlich, Temkin ve D-R modellerinin petrol türevlerinin adsorpsiyonunu iyi açıkladığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre, adsorpsiyonun çok katmanlı heterojen yüzey üzerinde olduğu ve homojen bir bağlanma enerjisine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Silika aerojel üzerine petrol türevlerinin adsorpsiyonunda kinetik çalışması sonuçlarına göre en uyumlu modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu belirlenmiştir. Böylece petrol türevlerinin adsorpsiyonunun hız belirleme adımının kimyasal reaksiyon olduğu söylenebilir [9-12]. Silika aerojelin 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarında Gibbs serbest enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklık artışı ile daha büyük bir itici gücü yansıtan daha negatif olma durumu gözlenmiştir. ΔGo değerlerinin negatif olması tüm adsorbanlar için petrol türevlerinin silika aerojel ile adsorpsiyonunun uygulanabilir, spontan olduğunu ve prosesin kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. Yeniden kullanılabilirlik analizi gerçekleştirilmiştir. Ardışık altı döngü test edilmiştir ve her döngüye karşılık adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: petrol atık giderimi, aerojel, deniz suyu saflaştırma

Teşekkür

Bu çalışma, İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje no. MYL-2022-43705) tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

1. V.S. Ünlü ve B. Alpar, Int. J. Environ. Geoinformatic. 5(3), 304-313(2018).

2. T. Erdik, O. Şen, J.D. Erdik, İ. Öztürk, Mar. Geod. 41(2), 126-143 (2018).

3. E.K. Sagular, Z. Ü. Yümün, E. Meriç, Quaternary Int. 486, 143-155 (2018).

4. O.I. Sahin, B. Yalcin, D. Saloglu, Desalin Water Treat. 179, 396- 417 (2020).

5. N. Ozcan, D. Saloglu, Water Sci. Technol. 81-7, 1432-1444 (2020).

6. N. Ozcan, B. Saygi Yalcin, E. Bilgin Simsek, D. Saloglu, Water Environ. Res.1-16 (2022).

7. G. Vijayakumar, R. Tamilarasan, M. Dharmendirakumar, J. Mater. Environ. Sci. 3, 157-170 (2012).

8. B.H. Yener, Chem. Biochem. Eng. Q. 33 235–248 (2019)

9. A.A. Inyinbor, F.A. Adekola, G.A. Olatunji, Water Resour. Ind. 15, 14-27 (2016).

10. S. Yapar, V. Ozbudak, A. Dias, A. Lopes, J. Hazard. Mater. 121, 135-139 (2005).

11. H.Y. Tran, S.J. You, A.H. Bandegharaei, H.P. Chao, Water Res.120, 88-116 (2017).

12. Y. Shang, R. Gao, Y. Wang, X. Dong, X. Li, J. Tang, ... W. Gan, J. Hazard. Mater. 441, 129979 (2023).

TIBBİ VE AROMATİK BİR BİTKİNİN (SİNİR OTU) EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE TOPLAM FENOL İÇERİĞİNİN BELİRLENMESİ

Tuğba Başaran* & Tijen Ennil Bektaş

Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
tbzmrksz@outlook.com

Özet

Doğal ürünlerin değerinin gün geçtikçe artması, tıbbi ve aromatik bitkilerin öneminin, tedavilerde kullanımının da aynı oranda arttığını göstermektedir. Artan nüfus ile birlikte sağlık harcamalarının artması ve kimyasal katkıların bulunduğu sentetik ürünlerin insan sağlığı için zararlarının görülmesi doğal ürünlere oluşan talebin artmasına neden olmaktadır. Tıbbi ve aromatik bitkiler başta ilaç sanayi olmak üzere kozmetik, (şampuan, sabun, parfüm, ağız bakım ürünleri, krem, anti-aging ürünler, uv koruyucular, vücut losyonları, saç bakım ürünleri, bronzlaştırıcılar, detoks ürünleri), temizlik materyalleri, hayvan yemi katkı maddesi, renklendirici boya, bitki koruma ürünleri ve gıda (sakız, şeker, çay, uçucu bitkisel yağlar, gıda boyası, gıda katkıları) gibi sanayi kollarının ana bileşenini oluşturmaktadır. Tıbbi bitkiler; modern ilaçlar, geleneksel ilaçlar, bitkisel sağlık ürünleri, nutrasötikler, sentetik ilaçların kimyasal birimleri ve farmakolojik ara ürünlerin zengin biyolojik kaynakların başında gelmektedirler.

Bu çalışmada tıbbi ve aromatik bir bitki olan sinir otunun (Plantago lanceolata) soxhlet ekstraksiyonu yöntemi ile farklı çözücülerle (Metanol, etanol) ve farklı ekstraksiyon sürelerinde toplam fenolik madde içeriği belirlenmiştir.

Problem Durumu

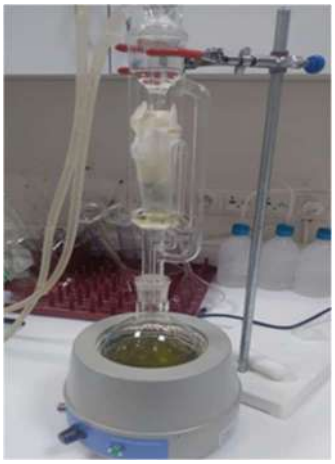
Ülkemizin coğrafi konumu, iklim ve bitki çeşitliliği, tarımsal potansiyeli, geniş yüzölçümü gibi özellikleri sayesinde tıbbi ve aromatik bitkiler alanında büyük bir çalışma potansiyeline sahip olduğu görülmektedir.

Bu potansiyelin Ar-Ge çalışmalarının ışığında sağlık, gıda, kozmetik başta olmak üzere pek çok katma değeri yüksek sektörlere kazandırabileceği düşünülmektedir Tıbbi ve aromatik bitkiler, hastalıkları önlemek veya iyileştirmek, yaşam kalitesini arttırmak ve var olan vücut direncini korumak için ilaç olarak kullanılmaktadırlar (Cimanga ve diğ., 2002). Bitkilerin çoğu gıda, kozmetik ve farmostatik endüstrisinde kullanılan, antimikrobiyal ve antioksidan etkiye sahip karotenoid, terpenoid, flavonoid, polifenol, alkaloid, tanen, saponin, pigment, enzim ve mineral gibi çok çeşitli biyolojik aktif bölümler içerir (Madhuri ve Pandey, 2009). Bitkilerin tıbbi değeri biyolojik olarak aktif bileşenlerinin ilaca dönüşebilme potansiyeline bağlıdır. Bugün dünyada insan sağlığının korunması veya tedavi amaçlı reçetelenen ilaçların yaklaşık % 25'i bitkilerden elde edilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre temel ve gerekli kabul edilen 252 ilaçtan % 11'i bitki kökenlidir. Bitkilerdeki aktif bileşikler fitokimyasallar olarak tanımlanan sekonder metabolitlerdir.

Sekonder metabolitlerin önemli bir grubunu oluşturan fenolik bileşiklerden olan flavonoidler bitkilerde en yaygın bulunan metabolitlerdir (Özbek ve diğ.,2008, Karadağ, 2013). Ülkemizde floramızın çeşitliliği düşünüldüğünde diğer ülkelerin yanında tıbbi ve aromatik bitkiler konusunda yeterince ilerleme kaydedilemediği görülmekte olup, bu alanda daha çok çalışma yapılması gerektiği düşünülmektedir.

Yöntem

Tıbbi ve aromatik bitkiler arasında zengin içeriğe sahip olan sinir otu (Plantago lanceolata) bitkisinin gölgede kurutulmuş kısımları öğütücüden geçirilerek 1,15 mm partikül boyutuna getirilmiştir. İçerisinde nem kalmaması için 3 saat etüvde kurutulmuş ve desikatörde nem tutmaması için bekletilmiştir. Sonrasında sinir otundan 10 gram tartılıp, filtre kağıdı ile sarılarak ekstraksiyon ünitesine konulmuştur. Şilifli cam balon içerisine 300 ml çözücü konulmuş ve yoğunlaştırıcı takılmıştır. Isıtıcı çalıştırılarak ekstraksiyon işlemine başlanmıştır. Bu işlem her bir çözücü için (etil alkol, metil alkol) 6 saat ve 24 saat olarak 2' şer seri halinde tekrar edilir (Şekil 1).



Şekil 1. Sinir otunun etil alkol çözücüsündeki ekstraksiyon işlemi

Ekstraksiyon işlemlerinin sonucunda kalan çözücü-ekstrakt karışımı içerisinden çözücüyü uzaklaştırmak için IKA marka döner buharlaştırıcı ve PC 3001 VARIO Pro diyaframlı vakum pompası kullanılmıştır. Ayrıca buharlaştırma işlemi sonunda ekstraktta kalan eser miktardaki suyun uzaklaştırılması için kurutma işlemi yapılmıştır. Çözücü uzaklaştırma işlemleri 40 °C sıcaklık, 142-175 mbar basınç ve 45-85 rpm dönme hızında yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Ektraksiyon işlemi sonucunda elde edilen sinir otu özütleri (etil alkol, meti alkol) içeriğindeki toplam fenolik bileşiklerin tayini Folin yöntemi uygulanarak belirlenecektir. Etil alkol ve metil alkol çözücüleri kullanılarak yapılan 6 saat ve 24 saatlik sinir otu ekstraksiyonu işlemi sonucunda elde edilen ektraktların içeriğindeki fenolik maddelerin konsantrasyonları Folin yöntemi ile gallik asit cinsinden belirlenmiştir. Bitkilerde bulunan fenolik bileşikler bazik ortamda Folin &Ciocalteu reaktifi ile tepkimeye girerlerse fenolik bileşikler okside olur. Sarı renkli olan Folin &Ciocalteu reaktifi ise mavi renkli bir forma

dönüşür. Bu rengin şiddetinden yola çıkarak 700-760 nm de fenolik bileşiklerin analizi yapılabilir. Bitki özütlerinin toplam fenolik bileşik miktarı gallik asit, kateşin gibi bir fenolik bileşik cinsinden verilebilmektedir.

50 mg gallik asit tartılmış üzerine 10 mL metanol eklenerek çözünme sağlanmış ve 250 ml' lik balonjoje konularak işaret çizgisine kadar distile su ile tamamlanarak 200 mg/L stok gallik asit stok çözeltisi hazırlanmıştır. 20, 40, 60, 80, 100 mg/L konsantrasyonlu gallik asit çözeltileri hazırlanarak Microsoft Excell' de kalibrasyon grafiği elde edilmiş, doğru denklemi belirlenerek regresyon katsayısı 0,9923 olarak bulunmuştur (Şekil 2).

Şekil 2. Gallik asit kalibrasyon grafiği

Etil alkol ve metil alkol çözücüleri ile sinir otunun 6 saat ve 24 saatlik yapılan ekstraksiyon işlemleri sonucunda elde özüt 500 kat seyreltilerek Folin yöntemine göre analizleri yapılmıştır ve edilen toplam fenolik madde miktarları Tablo 1'de gösterilmektedir. Sonuçlara göre metanol ile 24 saat sonunda alınan toplam fenolik madde miktarı en yüksek verimle olmaktadır (Buran, 2022).

Tablo 1. Sinir otunun farklı çözücülerle yapılan 6 ve 24 saatlik ekstraksiyon işlemleri sonucu elde edilen toplam fenolik madde konsantrasyonları

	Süre	Konsantrasyon (mg gallik asit eşdeğeri/g kuru madde)
Etil alkol-Sinir otu	6 saat	1962
Etil alkol-Sinir otu	24 saat	3958,5
Metil alkol-Sinir otu	6 saat	4250
Metil alkol-Sinir otu	24 saat	13667

Teşekkür

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.(Proje no: FYL-2022-4144)

Anahtar Kelimeler: Ekstraksiyon, Sinir otu (Plantago lanceolata), Soxhlet ekstraksiyon

Kaynakça

[1] 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.

[2] Madhuri, S., Pandey, G. (2009). Some anticancer medicinal plants of foreign origin. Current Science, 96, No. 6, 25.

[3] 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.

[4] Karadağ S, 2013. Sinirli Ot (Plantago Lanceolata L.) Bitkilerinde Mikorizanın Kuraklık Toleransına Etkisi İstanbul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi Biyoloji Anabilim Dalı, İstanbul.

[5] Buran, A. (2022). Türkiye'de Yetiştirilen ıtrus Maxima (Şadok) Meyvesinin Atık Kısımlarındaki Antioksidan, Fenolik ve Flavonoid Madde Miktarlarının Belirlenmesi. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 21(42), Güz 2022, 396-408.

HİDROTERMAL YÖNTEM İLE GELİŞTİRİLEN ZEOLİT DESTEKLİ, Pd, CeO_2, ZrO_2 İÇEREN KATALİZÖRLERİN KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİNİN VE METANIN TOPLAM OKSİDASYONU İÇİN AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Bestegül Horasan* & Filiz Balıkçı Derekaya

Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
bestegulhorasaan@gmail.com

Özet

Metan gazı, sera gazları arasında atmosferdeki ısıyı yakalamada karbondioksitten 25 kat daha fazla etkilidir. Son iki yüz elli yılda atmosferdeki metan konsantrasyonu yüzde 168,4 artmıştır. Sera gazları kızılötesi radyasyonu emer, böylece atmosferdeki ısıyı hapseder ve gezegeni daha sıcak hale getirir. Bunun sonucu olarak artan sıcaklıklarla birlikte ormanlık alanların yanması, buzulların erimesi, sel felaketlerinin yaşanması, havanın kirlenmesi ve ekolojik dengenin bozulmasının önüne geçmek için çalışmalara yapılmasına ihtiyaç vardır. LPG ve CNG'li yakıtlarla çalışan otomobillerin giderek artmasıyla yanmamış metan emisyonları çevreyi tehdit etmektedir. Metanın katalitik oksidasyonu, otomobil emisyonunu azaltmanın kolay bir yoludur. Karbondioksit ve suya katalitik dönüşüm, küresel ısınmanın azaltılmasına yardımcı olacaktır. Katalizörler iki farklı zeolit desteği (SAPO-34 ve HZSM-5) kullanılarak PdO, CeO_2 ve ZrO_2 bileşenlerinin tasarlanan kombinasyonlarında hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Katalizörler hem cetiltrimetilamonyumbromide (CTAB) yüzey aktif maddesi kullanılarak hem de kullanılmadan sentezlenmiştir. PdO katalizör yapısına metanın toplam oksidasyonu için aktif bileşen olarak eklenmiştir. CeO_2 katalizör yapısında oksijen sağlayıcı bileşen olarak tercih edilirken ZrO_2 ise termal dayanımı artırıcı bileşen olarak katalizör yapısına katılmıştır. Katalizörlerin karakteristik özellikleri X-Işını kırınım deseni analizi ve N2 fizisorpsiyon analizi ile yapılmıştır. Metanın toplam oksidasyonu için katalitik aktivite çalışmalarında %1 CH4, %21 O2 ve kalanı He olan besleme gaz karışımı kullanılırken reaksiyon sıcaklığı 100-500°C arasında değiştirilmiştir.

Problem Durumu

Metanın toplam oksidasyonu çalışmalarında soymetal bazlı (Rh, Ru, Pd, Ir, Pt, Au), geçiş metali oksitlerine (Mn, Cu, Cr, Fe ve Co oksitleri gibi) dayalı katalizörler, bimetalik katalizörler, perovskitler, hekza alüminat ve spineller denenmektedir. Kullanılacak katalizörlerin doğada bulunabilirlikleri, ekonomik olmaları, termal kararlılık, aktivite, dönüşüm sayıları açısından değerlendirilmesi gerekmektedir. Özellikle Pt ve Pd bazlı olanlar, katalitik davranışta olağanüstü sonuçlar sergiledikleri için araç endüstrisinde çok önemlidir. Bildirilen tüm çalışmalardan, metanın %100 dönüşümü için minimum sıcaklığın 300°C olduğunu ve maksimum sıcaklığın 800°C civarında seyrettiği verilmektedir ve ortalama 500°C'lik bir sıcaklık bildirilmektedir. Yüksek sıcaklık, katalizörün sinterlenmesine yol açabilmektedir. Pd katalizörlerinin aktivitesi, egzoz gazındaki H_2O ve SO_2'ye karşı oldukça hassastır.

H_2O'nun varlığı, daha az aktif Pd(OH)x fazının oluşumuna veya aktif bölgelerin bloke edilmesine yol açarak kuru koşullara kıyasla metan oksidasyon aktivitesinin azalmasına neden olur. SO_2 zehirlenmesi, kükürt türlerinin doğrudan aktif fazda oluşumunu önlemek için SO_2 süpürücü görevi görebilen Al_2O_3 gibi bir sülfatlama destek malzemesi kullanılarak ertelenebilir, ancak bu uzun vadeli bir çözüm sağlamaz. Paladyum bazlı katalizörler mükemmel düşük sıcaklık aktivitesine sahiptir ancak zayıf termal kararlılığını iyileştirmek gerekmektedir.

Yöntem

Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizörler hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. 700 mg zeolit destek (HZSM-5 ya da SAPO-34) önce 100 ml deiyonize su içinde dağıtılmış ve süspansiyona katalizör içeriğine bağlı olarak hesaplanan miktarlarda $PdNO_3$, $Ce(NO_3)_2.6H_2O$, $ZrO.xH_2O$ eklenmiştir. Yüzey aktif madde kullanılan katalizörlerde CTAB sulu çözeltiye eklenmiştir. Oda sıcaklığında 0,5 saat karıştırılan çözelti ağırlıkça %20 olan amonyak çözeltisiyle pH 11 olana kadar titre edilmiştir. Devamında 1 saat boyunca sürekli karıştırılıp teflon mühürlü otaklavda 12 saat boyunca 130°C'de ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Çökelti santrifüjlemeyle ayrıldıktan sonra damıtılmış su ve etanolle yıkanmıştır. Elde edilen katı, 100°C'de 12 saat kurutulmuş ve 500°C'de 3 saat kalsine edilmiştir.

Katalizörlerin Karakterizasyonu

Katalizörlerin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, gözenek hacmi, yüzey topografyası, faz yapısı, ortalama parçacık boyutu, oksidasyon halleri, metal parçacık boyutu, fazların % olarak katalizör içeriğindeki oranı gibi fiziksel özellikleri belirlenmiştir. XRD ve N_2 fizisorpsiyon analizi kullanılmıştır.

Katalitik Aktivite Çalışmaları

Reaksiyon gaz karışımı hacimce %10 CH4 / %90 He, %100 O2 ve %100 He gazlarından hazırlanmıştır. Atmosferik basınçta 100°C-500°C sıcaklıkları arasında quartz cam boru reaktörde 25 mg katalizörün üzerine besleme gazları toplam hacimsel akış hızı 25 ml dak^{-1} ve boşluk hızı 45,000 h^{-1} olacak şekilde gönderilerek aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaktan ve ürün analizi, gaz kromotografı ile gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Metanın yanma aktivitesi, paladyumun paladyum oksite yükseltgenmesi üzerine tersine çevrilebilir şekilde tekrar kurulur. Desteğin asit-baz özelliği, Pd-O bağının gücü üzerinde belirli bir etkiye sahiptir ve bu nedenle katalitik performansını etkiler. Zeolitlerin kafes şeklindeki yapısı, reaksiyonun ilerleyeceği geniş iç ve dış yüzey alanları sağlamakta ve gözenekler moleküler elek işlevi görmektedir. Paladyum katalizörüne CHA tipi SAPO-34 ve MFI tipi HZSM-5 zeolitlerin ayrı ayrı eklenmesi ve promotörlerin etkisiyle aktif bileşenlerin dağılımı iyileştirilmiş ve stabilite arttırılmıştır. Zirkonyum oksit, katalizörlerin termal kararlılığını arttırmak ve aktif parçacıkların sinterlenmesini önlemek

amacıyla kullanılırken seryum oksitin ise oksijen depolama, serbest bırakma ve sağlama yönünden katalizörde oksijen hareketliliğini arttırmıştır. Yüzey aktif maddeler, nano parçacık oluşturmak için gözenek şablonu görevi gördüğünden CTAB yüzey aktif maddesinin varlığında da partiküllerin toplanmasının önlenmesi, yüksek yüzey alanlı ve yüksek termal kararlılıkta, iyi özelliklere sahip malzeme eldesi amaçlanmıştır. Katalizörlerin quartz cam boru reaktörde gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda atmosfer basıncında düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşüm oranları ve dönüşüm sayısına ulaşılmıştır. Metanın tam oksidasyonunda kullanılan katalizörlerin reaksiyondan önce ve sonra faz yapıları (kristal fazlar) ve ortalama kristal boyutları X-Işını kırınımı desenleri analizi ile gözlenmiştir. Metanın tam oksidasyonunda kullanılan katalizörlerin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı (ortalama gözenek çapı), gözenek hacim değerleri gibi verilere ise N_2 fizisorpsiyon analiziyle ulaşılmıştır. Metanın tam oksidasyonunda kullanılan katalizörlerin yüzey yapısı, partikül şekil boyutu ve yığın faz içinde metallerin dağılımı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Metanın tam oksidasyonunda kullanılan katalizörlerin yüzey yapısı, metallerin yüzeyde dağılımı ve partikül boyutu Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılarak bakılmıştır. Metanın tam oksidasyonunda kullanılan katalizörlerin element analizi Endüktif Eşleşmiş Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) kullanarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: metan, toplam oksidasyon, katalizör, zeolit

Kaynakça

Palella, A., Spadaro, L., Roberto Di Chio, R. D., Arena, F. (2021). Effective low-temperature catalytic methane oxidation over MnCeOx catalytic compositions, Catalysis Today, (379), 240-249.

Anderson, R. B., Stein, K. C., Feenan, J. J., Hofer, L. J. E. (1961). Catalytic Oxidation of Methane. Industrial and Engineering Chemistry, 53(10), 809-812.

Chen, J., Arandiyan, H., Gao, X., Li J. (2015). Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion. Catalysis Surveys from Asia, 19, 140.

Zhang, Y., Glarborg, P., Andersson, M. P., Johansen, K., Torp, T. K., Jensen, A. D., Christensen, J. M. (2020). Sulfur poisoning and regeneration of Rh-ZSM-5 catalysts for total oxidation of methane. Applied Catalysis B: Environmental 277, 1-7.

Xu, J., Haw, K. G., Li, Z., Pati, S., Wang, Z., Kawi, S. (2020). A Mini-Review On Recent Developments İn SAPO34 Zeolite Membranes And Membrane Reactors. Reaction Chemistry and Engineering, 1-2.

Gao, M., Gong, Z., Weng, X., Shang, W., Chai, Y., Dai, W., Wu, G., Guan, N., Li, L. (2021). Methane combustion over palladium catalyst within the confined space of MFI zeolite.Chinese Journal of Catalysis, 42, 1689–1699.

NANO BOYUTTA HAZIRLANAN LANTANYUM KATKILI TİTANYUM DİOKSİTİN METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONU ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Emel Engintepe [1,*], Murat Efgan Kibar [2] & Ayşe Nilgün Akın [2]

[1] Metalurji ve Malzeme Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi
emelengintepe@yandex.com

Özet

Metilen Mavisinin (MM) sulu çözeltilerden uzaklaştırılması, nano boyutlu $La_2O_2CO_3/TiO_2$ kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, sulu Metilen Mavisi çözeltisi kullanılarak kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. $La_2O_2CO_3/TiO_2$ hidrotermal yöntemle hazırlanmış olup, yine hidrotermal yöntemle nano boyutta hazırlanan $La_2O_2CO_3$ ve TiO_2 ile ve ayrıca ticari TiO_2 ile de adsorpsiyon sonuçları karşılaştırılmıştır. Hazırlanan malzemelerin yapısal özellikleri X-ışını dağılımı (XRD), Braunauer-Emmet-Teller (BET) yüzey alanı ve FE-SEM analizleri ile incelenmiştir. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) analizi sonuçları hazırlanan malzemelerin nano boyutta olduğunu doğrulamış, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) gözenek boyut dağılımı ile de sentezlenen malzemelerin mesogözenekli yapıda olduğu tespit edilmiştir. Ti/La mol oranı 20:1 olarak hazırlanan nano yapıdaki $La_2O_2CO_3/TiO_2$ malzemesi en yüksek adsorpsiyon göstermiştir. Adsorpsiyon %90'nın üzerinde bulunmuştur. $La_2O_2CO_3/TiO_2$'nin BET yüzey alanı 149,8 m^2/g ve toplam gözenek hacmi ise 0,74 cm^3/g ile en yüksek olduğu görülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda metilen mavisi adsorpsiyonunun, boyanın başlangıç konsantrasyonundaki artışla azaldığı, adsorbanın yüzey alanındaki ve toplam gözenek hacmindeki artışla arttığı ve ayrıca temas süresi ve kullanılan adsorban miktarındaki artışın da adsorbsiyonu arttırdığı gözlenmiştir.

Problem Durumu

Tekstil, kâğıt, deri, plastik ve matbaacılık gibi çeşitli endüstrilerde organik boyalar yaygın olarak kullanılmaktadır [1-3]. Heterosiklik aromatik bileşikler içeren metilen mavisi, kâğıt, ipek ve diğer birçok üretim endüstrisinde yaygın olarak kullanılan katyonik bir tiyazin boyasıdır [1].

MM boyaları içeren atık sular nehirlere ve toprağa boşaltılır, su kalitesini kirletir, hayvanların ve bitkilerin büyümesini etkileyerek içme suyunun güvenliğini tehdit eder. Bu nedenle boya atıksularının doğaya verilmeden önce uygun şekilde arıtılması gerekmektedir. Koagülasyon/flokülasyon, membran ayrımı, iyon değişimi, kimyasal oksidasyon, elektrokimyasal teknikler, adsorpsiyon ve fotokataliz dahil olmak üzere çeşitli fizikokimyasal teknolojiler, atık sudan boyanın uzaklaştırılması amacıyla incelenmiştir. Yukarıda belirtilen yöntemlerle karşılaştırıldığında, boyaların sulu çözeltiden adsorpsiyonunun, atık suların arıtılması için mükemmel bir yaklaşım olduğu kadar uygun maliyetli bir teknik olduğu kanıtlanmıştır [1-3] .

Nanoboyutlu malzemelerin özellikleri büyük ölçüde boyutlarına, şekillerine ve morfolojilerine bağlıdır. Son zamanlarda, yüksek yüzey/hacim oranları nedeniyle, nanoteller, nanoçubuklar, nanopartiküller, nanotüpler vb. gibi tek boyutlu (1D) nanoyapılar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. 1D nanoyapıya sahip malzemeler elektriksel, manyetik veya optik olarak işlevsel oözellik gösterirler.

Yöntem

Deneylerde kullanılan nano boyutlu $La_2O_2CO_3/TiO_2$, $La_2O_2CO_3$ ve TiO_2 hidrotermal yöntemle paslanmaz çelik reaktörde 200°C'de 16 saat etüvde tutularak hazırlanmıştır. Etüvden çıkarılan örnek oda sıcaklığına geldikten sonra distile su ve 0.1 N HCl ile yıkandıktan sonra etüvde 80°C'de 1 gece boyunca kurutulmuş ve istenen fazların oluşumu için 500 °C'de 2 saat kalsine edilmiştir. Ticari TiO2 ise Acros Organik'ten sağlanmıştır. Metilen mavisi konsatrasyonu için 30, 50, 100 ve 200 ppm çalışılmıştır. Belirlenen miktarlarda hazırlanan adsorbanlardan alınarak 100 mL sabit hacimde farklı konsantrasyonlardaki MM çözeltisine eklenmiş ve 150 rpm de belirlenen süre boyunca karıştırılmıştır. Analiz için bir miktar bu çözeltiden alınmış ve 3000 rpm de 4 dakika boyunca santrifüj yapılmıştır. Santrifüj sonrası alınan çözeltilerin konsantrasyonu UV cihazı ile 665 nm dalga boyunda absorbans ölçümleri yapılarak belirlenmiştir.

Farklı karakterizasyon yöntemleri ise sentezlenen malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. Rigaku marka MiniFlex II model XRD cihazı ile 10-80° arası tarama yapılarak istenen fazların hazırlandığı tespit edilmiştir. Micromeritics ASAP 2020 cihazı ile BET yüzey alanı ve gözenek ölçümleri yapılmış ve gözenek boyutu dağılım grafiği BJH adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri kullanılarak çizilmiştir. QUANTA 400F marka taramalı elektron mikroskobu ile farklı büyütmelerde görüntüler alınarak hazırlanan malzemelerin çap ve uzunlukları yaklaşık olarak tespit edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Ti/La mol oranı 20:1 olarak hazırlanan nano yapıdaki $La_2O_2CO_3/TiO_2$ malzemesi en yüksek adsorpsiyon göstermiştir. Bu malzemeden 0,05 gram kullanılarak yapılan denemelerde 100 mL çözeltide 30 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki adsorpsiyon %90'nın üzerinde bulunmuştur. Aynı şartlarda 100 ppm başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda ise adsorpsiyon %50 civarlarındadır. Aynı şartlarda adsorban miktarı 0,1 grama çıkarıldığında ise yine %90'nın üzerinde absorpsiyon verimi elde edilmiştir.

Yapılan karakterizasyon testleri sonucunda nano yapıdaki $La_2O_2CO_3/TiO_2$'nin BET yüzey alanı 149,8 m^2/g ve toplam gözenek hacminin 0,74 cm^3/g en yüksek olduğu görülmüştür. TiO_2 kalsinasyonu sırasında, TiO_2 nanokristallerin büyümesi, mezogözenekli yapının bozulması ve yüzey alanı kaybının meydana gelmesi gözlenir. Bu nedenle, titanyaya başka atomlar eklemenin veya geçiş metali iyonlarını katkılamanın, bu dezavantajların üstesinden gelmek için potansiyel bir strateji olduğu kanıtlanmıştır. Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada lantanit katkısının gözenekli yapıyı termal olarak stabilize ettiği ve yüksek sıcaklıklarda nano boyutlu TiO_2'nin yüzey alanının azalmasını geciktirdiği gözlenmiştir [4]. Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucu en düşük performans gösteren malzemenin ticari TiO_2 olduğu gözlenmiştir. Ticari TiO_2'nin BET yüzey olanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla 9,4 m^2/g ve 0,033

cm^3/g'dır. Nano yapıdaki $La_2O_2CO_3/TiO_2$ ve ticari TiO_2'nin gözenek çapları sırasıyla 13,3 nm ve 13,2 nm bulunmuştur. Bu da gösteriyorki gözenek çapları yaklaşık aynı olmasına rağmen toplam gözenek hacmindeki artışın sebebi gözenek sayısındaki artıştır ve buna bağlı olarak yüzey alanı da büyük ölçüde artmıştır. Ayrıca yapılan XRD analizleri sonuçlarında herhangi bir safsızlık gözlenmemiştir. Lantanyum katkılı TiO_2 için yüzey asitliğinde önemli bir artış vardır, bu da onun katı asit katalizörleri olarak kullanılma olasılığını gösterir. Titanyumun özelliklerindeki bu gelişim, bir titanya matrisindeki mükemmel katkı maddesi dağılımından, Ti-O-La bağının varlığından, artan yüzey asiditesinden ve nanokristalin yapısından kaynaklanmaktadır [5].

Anahtar Kelimeler: nano malzemeler, adsorpsiyon, lantanyum, titanyum dioksit

Kaynakça

1. "Highly effective removal of methylene blue from wastewater by modified hydroxyl groups materials: Adsorption performance and mechanisms" Hongting Wang , Li Yang, Yuanhang Qin *, Zhen Chen , Tielin Wang , Wei Sun , Cunwen Wang, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 656 (2023) 130290.

2. "Removal of Methylene Blue Using Low Cost Adsorbent: A Review" Mohammed M.A., Shitu A. and Ibrahim A., Research Journal of Chemical Sciences Vol. 4(1), 91-102, January (2014)

3. "REMOVAL OF METHYLENE BLUE BY USING BIOSOLID" M. SARİOGLU, U.A. ATAY, Global NEST Journal, Vol 8, No 2, pp 113-120, 2006.

4. "The role of rare earth metals in lanthanide-incorporated mesoporous titania" Thuy-Duong Nguyen-Phan, Myoung Bock Song, Eui Jung Kim, Eun Woo Shin, Microporous and Mesoporous Materials 119 (2009) 290–298.

5. "Structural Modifications and Associated Properties of Lanthanum Oxide Doped Sol-Gel Nanosized Titanium Oxide" C. P. Sibu, S. Rajesh Kumar, P. Mukundan, and K. G. K. Warrier, Chem. Mater. 2002, 14, 2876-2881.

METİL TURUNCUSUNUN SULU ÇÖZELTİLERDEN CuO NANOPARTİKÜLLER KULLANILARAK UZAKLAŞTIRILMASININ İNCELENMESİ VE MODELLENMESİ

Emel Engintepe [1,*], Murat Efgan Kibar [2] & Ayşe Nilgün Akın [2]

[1] Metalurji ve Malzeme Mühendisliği İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi
emelengintepe@yandex.com

Özet

Metil turuncusunun(MT) sulu çözeltilerden adsorpsiyonu CuO nanopartikül kullanılarak yanıt yüzey yöntemi (RSM) ile modellenmiştir. CuO nanopartiküller çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen CuO nano yapıların karakterizasyonları için X-ışını dağılımı (XRD), Braunauer-Emmet-Teller (BET) yüzey alanı ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Ultra yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (UHRTEM) analizleri yapılmıştır. Ultra yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (UHRTEM) analizi hazırlanan CuO nano partikül yapıda olduğunu doğrulamış, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) gözenek boyut dağılımı ile de sentezlenen malzemelerin mesogözenekli yapıda olduğu tespit edilmiştir. Nanopartikül yapıdaki CuO'nun BET yüzey alanı 22,1 m^2/g, toplam gözenek hacmi 0,082 cm^3/g ve gözenek boyutu ise 13,3 nm olduğu tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalar deneysel tasarım yöntemi olarak Yanıt Yüzey Metodu (RSM) ile modellenmiş, model sonucu verilen parametrelerle deneysel çalışmalar yapılmıştır. Modelde değişken olarak adsorban miktarı (0,1-0,2g) ve başlangıç metil çözeltisi konsantrasyonu (30-70 ppm) seçilmiştir. Model yanıtı olarak ise adsorban verimi seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda hazırlanan CuO nanopartiküller ile yaklaşık %80 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.

Problem Durumu

Metil turuncusu (MT) tekstil endüstrisinde en yaygın kullanılan boyalardan biridir. Ayrıca titrasyonlar için pH indikatörü olarak kullanılır. MT boyasının çözeltilerden uzaklaştırılması için farklı yöntemler kullanılabilir ve bu tekniklerin örnekleri arasında; gelişmiş oksidasyon işlemleri, fotokatalitik bozunma, ultra-filtrasyon, elektrokimyasal bozunma ve koagülasyon-flokülasyon sayılabilir. Bununla birlikte, yukarıda sıralanan yöntemler karmaşıklık, yüksek işletme maliyeti ve zaman alıcı birim işlemleri gibi dezavantajlara sahiptir. Alternatif bir teknik olarak adsorpsiyon, tasarım ve işletimdeki basitliği, ve düşük işletme maliyeti nedeniyle metil turuncusu boyar maddenin giderilmesinde diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilir [1-5].

Çözeltinin pH'ı, metil turuncusunun bakır oksit (CuO) nanoparçacıkları ile adsorpsiyonunu etkileyen önemli bir faktördür. Metil turuncusunun CuO nanoparçacıkları ile adsorpsiyonu için yapılan deneyler ve literatür araştırmaları sonucunda optimum pH 5 olarak belirlenmiştir. Daha yüksek bir pH değerinde, CuO nanopartiküllerinin yüzeyi negatif yüklü hale gelir ve metil turuncusu adsorpsiyon kapasitesi düşer.

Bu yüzden yapılan deneyler sırasında 0.1 N HCl kullanılarak pH 5'te 1 saat tutularak gerçekleştirilmiştir.

Yöntem

Çöktürme yöntemi ile CuO nanoyapılar hazırlanmıştır. Bu yöntemde; 600 mL 0,3M bakır tuzu çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan mavi renkteki çözeltiye pH=12 oluncaya kadar 0,3M NaOH, karıştırılarak damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen siyah çökelti 2 gün olgunlaştırılmıştır. Bundan sonra, elde edilen çökelti süzülüp 4-5 kez destile su ve etanol ile yıkandıktan sonra 12 saat 80°C'de kurutulmuştur. Son olarak, örnek 2 saat boyunca 400°C'de kalsine edilmiştir. Belirlenen konsantrasyonlarda hazırlanan metil turuncusu çözeltilerinden 50 mL alınmış ve 0.1-0.2 g arasında değişen farklı miktarlarda CuO alınarak 1 saat oda sıcaklığında 150 rpmde karıştırılmıştır. Analiz için bir miktar bu çözeltiden alınmış ve 3000 rpm de 4 dakika boyunca santrifüj yapılmıştır. Santrifüj sonrası alınan çözeltilerin konsantrasyonu UV cihazı ile 465 nm dalga boyunda absorbans ölçümleri yapılarak belirlenmiştir.

Farklı karakterizasyon yöntemleri ise sentezlenen malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. Rigaku marka MiniFlex II model XRD cihazı ile istenen fazların hazırlandığı tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan FTIR analizi sonuçları da XRD sonuçları ile uyumludur. Micromeritics ASAP 2020 cihazı ile BET yüzey alanı ve gözenek ölçümleri yapılmış ve gözenek boyutu dağılım grafiği BJH adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri kullanılarak çizilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çöktürme yöntemi ile hazırlanan bakır oksit nano partiküller metil turuncusu adsorpsiyonunda iyi sonuç göstermiştir. Çok sayıda değişkene sahip sistemlerde istenen bir sonuç değişkenini etkileyen faktörleri belirlemek için yanıt yüzeyi yöntemini kullanabiliriz. Belirlenen değişkenlerin alt ve üst limitleri belirlenip RSM yöntemi ile farklı parametrelerle 9 adet deney yapılması gerektiği deney tasarımı sonucu belirlenmiştir. Bu deney tasarımı sonucunda adsorban miktarı ve başlangıç metil turuncusu konsantrasyonunun adsorpsiyon verimini nasıl etkilediği modellenmiştir. Sonuçlar, metil otutuncusunun başlangıç konsantrasyonundaki artışın MT giderimini azalttığını göstermiştir. Model grafikleri ve model denklemi çıkarılmıştır. Model denkleminin doğruluğu laboratuvarda yapılan ek deneyler ile kanıtlanmıştır.

Yapılan karakterizasyon testleri sonucunda X ışını analizinde ise tüm pikler monoklinik fazda CuO yapısına ait olduğu görülmektedir. Aynı zamanda burada yapıda herhangi bir safsızlık olmadığı ($Cu(OH)_2$ veya Cu_2O) açıkça görülmektedir. CuO nanoyapılarına ait oda sıcaklığında yapılan Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) spektrum analizi sonuçlarında ise 450-900 cm^{-1} aralığındaki pikler Cu-O bağından dolayı meydana gelen gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır ve monoklinik CuO fazının oluşumunu doğrulamaktadır. Buradan da FTIR ve XRD sonuçlarının uyumlu olduğu sonucu çıkmaktadır. CuO nanoyapılarının kristallografik yapısı ve morfolojisi 200 kV'lık bir hızlanma voltajına sahip Ultra yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (UHRTEM) ile analiz edilmiştir. UHRTEM görüntülerinde CuO nanopartiküllerin başarılı bir şekilde hazırlandığı görülmektedir. Böylelikle 1D bakır oksit nano partiküllerin çöktürme yöntemiyle elde edildiği

görülmüştür. Bakır oksitin kontrol edilebilir boyutlara ve morfolojilere sahip olması tercih edilme nedenlerinden biridir. Birçok morfolojiye sahip olan bakır oksiti sentezlemek için şimdiye kadar, katı hal reaksiyon işlemi, sol-gel yöntemi, hidrotermal yöntem, çöktürme yöntemi, termal oksidasyon yöntemi, elektrokimyasal yöntem, karbon nanotüpleri kullanarak şablon yöntemleri, sonokimyasal yöntem ve benzeri gibi birçok çeşitli sentez yöntemleri kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: metil turuncusu, adsorpsiyon, bakır oksit, nanopartikül

Kaynakça

1. "Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material–kinetic and thermodynamic studies", Nourali Mohammadi a, Hadi Khani , Vinod Kumar Gupta, Ehsanollah Amereh a, Shilpi Agarwal.,Journal of Colloid and Interface Science 362 (2011) 457–462.

2. "Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance" Kingsley O. Iwuozor, Joshua O. Ighalo, Ebuka Chizitere Emenike, Lawal Adewale Ogunfowora e, Chinenye Adaobi Igwegbe., Current Research in Green and Sustainable Chemistry 4 (2021) 100179.

3. J. Awomeso, A. Taiwo, A. Gbadebo, J. Adenowo, Studies on the pollution of water body by textile industry effluents in Lagos, Nigeria, J. Appl. Sci. Environ. Sanit. 5 (4) (2010) 353–359.

4. K.O. Iwuozor, Removal of heavy metals from their solution using polystyrene adsorbent (Foil take-away Disposable plates), Int. J. Environ. Chem. 2 (2) (2018) 10.

5. K.O. Iwuozor, E.E. Gold, Physico-chemical parameters of industrial effluents from a brewery industry in Imo state, Nigeria, Adv.J. Chem.-Section A 1 (2) (2018) 66–78.

AÇIK HAVA, SU VE TOPRAK ORTAMLARINA BIRAKILAN POLİSTİREN PLASTİK MALZEMELERİN ESKİMESİNİN İZLENMESİ VE KARŞILAŞTIRILMASI

Meral Yurtsever [1,*] & Ulaş Yurtsever [2]

[1] Çevre Mühendisliği Sakarya Üniversitesi
[2] Bilgisayar Teknolojileri Bölümü Sakarya Üniversitesi
mevci@sakarya.edu.tr

Özet

Bu çalışmada yaygın kullanımı olan ve kullanıldığı andan itibaren yaklaşık onbeş dakika içerisinde atık haline dönüşen polistiren (PS) türü plastik malzemelerin açık hava, toprak ve su gibi doğal çevresel ortamlardaki erken dönem değişimi takip edilmiştir. Toprak altına gömülen, deniz suyuna daldırılan ve tüm atmosferik şartlara ve hidrometeorlara açık olacak şekilde bir bina terasına yerleştirilen PS malzemeler belli aylık periyotlarda gerçek koşullarda takip edilmiştir. Numuneler üzerinde yapılan mikroskopik ve spektroskopik incelemeler sonucunda, bir yıl geçmesine rağmen toprak ortamındaki ve deniz ortamındaki PS malzemelerin çok fazla bir değişime uğramadığı görülmüştür. Ancak açık hava şartlarında, sıcaklığın 40 0C'lere ulaştığı, güneşliliğin yüksek olduğu iki ay içerisinde bile bu malzemelerin gevrekleşip kırılganlaşmaya başladığı tespit edilmiştir. Plastiklerin eskimesi, plastiğin yapısal özellikleriyle çok yakından ilişkilidir. Bununla beraber plastiğin eskimesi ve bozunmasında bulunduğu ortamın şartları en önemli faktör olabilmektedir. Numunelerde foto-oksidatif degradasyonun en fazla gerçekleştiğinin anlaşıldığı bulgular ışığında, plastik atık bertarafında düzenli depolamanın sürdürülebilir bir uygulama olmayacağı aşikardır. Et, balık, hazır gıda ve içecek pazarlamada yoğun kullanımı olan genleştirilmiş polistiren (EPS) atıkları ayrılıp, toplanıp geri dönüşüm tesisine ulaştırıldığında geri dönüştürülebilir özelliktedir, ancak gıdayla temaslı kullanılan bu tip malzemelerin kirli ve diğer plastiklerle de karışık olması geri dönüşümde probleme yol açar.

Problem Durumu

Günümüzde plastik malzemeler, dayanıklılık, hafiflik, esneklik, kolay işlenebilirlik ve düşük maliyet gibi avantajları sayesinde oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir. Çevrede çok hızlı bir şekilde atık haline gelen ve artarak biriken atıkların büyük çoğunluğu tek kullanımlık plastiklerden oluşmaktadır. Özellikle atık yönetimi kötü olan bölgelerde, çevreye dağılmış tek kullanımlık plastiklerin atıklarına rastlamak kaçınılmazdır. Tek kullanımlık plastiklerin kullanım ömrü yaklaşık 15 dakika kadar olmakla beraber, doğada yok olma süresi maalesef dakikalarla değil yüzyıllarla ifade edilmektedir. Bir plastik atığın çevrede parçalanmaya başlaması olumlu bir durum gibi düşünülse de parçalanan plastiklerin parçacıklarının yani mikro ve nanoplastiklerin sayısının milyonlarca olabileceği ve bunların çeşitli şekillerde tüm doğaya dağılabilmesi, aslında durumun tehlikesini açıkça göstermektedir (Ekvall vd., 2019). Polistiren bazlı plastikler, termoplastikler kategorisindedir ve çok farklı uygulamalarda

kullanışlıdır. Ancak plastik katı atıkların yönetilebilirliğindeki eksiklikler nedeniyle, diğer plastikler gibi doğal ortamlardaki hacimleri giderek artmaktadır (Thakur vd., 2018).

Plastik atıklar şu yöntemlerle işlenebilir: (a) düzenli depolama, (b) yakma, (c) kimyasal geri dönüşüm ve (d) mekanik geri dönüşüm (Chandran vd., 2020; Kehinde vd., 2020). Araziye depolama, çok fazla alan gerektirir ve çevreyi kirletir. Avrupa Komisyonu 2025 yılına kadar araziye depolama hedefini sıfır olarak belirlemiştir. Plastik atık polimerin yakılmasında atık kalmaması ve yüksek kalorifik değerlerinin elde edilmesi yakma işleminin büyük avantajlarıdır, ancak yakmada da karbondioksit, toksik kimyasallar, zararlı küller oluşmaktadır. Bazı plastik türlerinin geri dönüştürülmesi oldukça zor olabilmektedir. EPS, ürün geri kazanım tesisine ulaştığında geri dönüştürülebilir bir malzemedir. Ancak bu tip malzemelerin, temizliği, işlenebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği geri kazanımını zorlaştırır (Gu ve Ozbakkaloglu, 2016). Genellikle içerdiği gıda maddeleri tarafından kirlendiğinden dolayı ve dağılmış atıklar olarak da yaygın olduğundan dolayı geri dönüştürülmesi zordur (Smith vd., 2022). Ayrıca karışık plastik geri dönüşümünün olumsuz sonuçları olabilmektedir. Örneğin, bir PET geri dönüşüm akışında bulunan az miktarda PVC kirletici, geri dönüştürülmüş PET reçinesini bozacaktır...

Yöntem

Çalışmada, yaygın olarak kullanımı olan iki polistiren ürün, paket servis kahve kapakları (PS) ve genleştirilmiş polistiren köpük (EPS) malzeme tipindeki örnekler belli aylık periyotlarda takip edilerek incelenmiştir. Polistiren, monomer hâldeki stirenden polimerizasyon ile üretilen bir polimerdir (Şekil 1). Sert-rijit polistiren (PS), tipik olarak sertlik, çatlamaya karşı direnç ve modifikasyon kolaylığı gerektiren uygulamalarda kullanılır. Genleştirilmiş polistirenin (EPS) hafif hacim yoğunluğu üstün yalıtım ve yastıklama sağlar. Bu sebeple gıda temaslı kaplarda ve bu özellikleri gerektiren diğer uygulamalarda sıklıkla kullanılır (Uttaravalli vd., 2020).

PS kaynaklı atıkların akıbetindeki erken dönem değişimlerinin takip edildiği çalışmada, öncelikle deniz (Marmara Denizi) ve toprak (Sakarya Üniversitesi Kampüsü) ortamına PS numuneler yerleştirilerek incelenmiştir. İlaveten aynı PS grubu örneklerin, güneşin UV ışınlarının tüm şiddetiyle hissedildiği bir terasa (Sakarya Üniversitesi Kampüsü Mühendislik binası) aynı tür numuneler yerleştirilmiş ve bu çalışmada açık hava numuneleri olarak nitelendirilen numunelerdeki değişim de takip edilmiştir. Çalışmalarda numuneler üzerinde mikroskopik incelemeler ve FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektroskopi analizleri gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Deniz ve toprak ortamındaki numunelerin bir yıllık izlenmesi neticesinde ciddi bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Terasa yerleştirilen açık hava numunelerinde ise değişimin oldukça hızlı olduğu anlaşılmıştır. Güneşe, atmosferik koşullara ve tüm hidrometeorlara açık halde konulan açık hava numunelerinin iki aylık süre zarfında kırılganlaşmaya başladığı, ancak deniz suyunda (Marmara Denizi) ve özellikle de toprakta (Sakarya Üniversitesi Kampüsü) bir yıldan fazla bekletilen numunelerde ise değişimin çok ağır ilerlediği görülmüştür.

Sahil kenarlarında bir yıl süresince dış hava koşullarına maruz bırakılan PS plastiklerin eskimesinin incelendiği bir çalışmada PS filmlerin, maruz kaldıkları sıcak-nemli iklim bölgelerinde diğer bölgelere göre daha hızlı bozulduğu bildirilmektedir (Shi vd., 2019). Polimer malzemelerin ayrışması için başlıca sıcaklık, ışık, nem ve oksijen tarafından belirlenen termal oksidasyon ve fotooksidasyon mekanizması olmak üzere iki ana bozunma mekanizması olduğu bilinmektedir. Çevredeki plastiklerin bozulma süreçlerinde, güneşe maruziyet (UV ışınları) yani fotooksidasyon etkilidir. Bunun yanı sıra, termal bozunma, oksidasyon ve biyofilm oluşumu gibi çeşitli ayrışma ve eskitme süreçleri de polimerler üzerinde etkili olabilmektedir (Andrady, 2017).

Elde edilen sonuçlar PS plastiklerin açık hava şartlarında parlaklığının azaldığını ve hızlı bir şekilde gevrekleşip kırılganlaşmaya başladığını göstermektedir. PS kahve kapaklarda makasla müdahale edildiğinde kesilmeyip parçalanma, genleştirilmiş polistiren bardaklarda ise mitutoyo mikrometre ile ölçülen kalınlığında azalma, aşınma ve oyuklanma gözlenmiştir.

Atık bertarafında hem toplama hem de geri dönüşümde etkili iyileştirmelere açık bir ihtiyaç ve talep bulunmaktadır, ayrıca atıkların diğer ülkelere nakliyesi olmadan işleme için uygun atık yönetimi altyapısı, ekolojik ve etik kaygıları artırmaktadır (Vollmer vd., 2020). Bu sebeple geri dönüştürülebilir, kompostlanabilir veya bozunur olarak lanse edilen plastik ürünlerin atıklarından kurtulmada, endüstriyel tesisler veya özel işlemler gibi belli şartların sağlanıp sağlanmamasının gerekliliği netleştirilmeli, üretici ve kanun düzenleyicilerin sorumluluğunda irdelenmelidir. Plastik atık bertarafında, doğal olanla hibritlenmiş yeni, alternatif, kapsayıcı ve doğal tekniklere ihtiyaç bulunmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 220M024 projesi kapsamında desteklenmiştir. Ayrıca çalışmaların gerçekleştirilmesinde Sakarya Üniversitesi SARGEM Disiplinler arası Yapay Zeka Laboratuvarı'nın mevcut imkanları kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polistiren, foto bozunma, açık hava, atık yönetimi, sürdürülebilirlik

Kaynakça

Ekvall, M. T., Lundqvist, M., Kelpsiene, E., Šileikis, E., Gunnarsson, S. B., & Cedervall, T. (2019). Nanoplastics formed during the mechanical breakdown of daily-use polystyrene products. *Nanoscale advances*, *1*(3), 1055-1061.

Thakur, S., Verma, A., Sharma, B., Chaudhary, J., Tamulevicius, S., & Thakur, V. K. (2018). Recent developments in recycling of polystyrene based plastics. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, *13*, 32-38.

Chandran, M., Tamilkolundu, S., & Murugesan, C. (2020). Conversion of plastic waste to fuel. In *Plastic waste and recycling* (pp. 385-399). Academic Press.

Kehinde, O., Ramonu, O. J., Babaremu, K. O., & Justin, L. D. (2020). Plastic wastes: environmental hazard and instrument for wealth creation in Nigeria. *Heliyon*, *6*(10).

Gu, L., & Ozbakkaloglu, T. (2016). Use of recycled plastics in concrete: A critical review. *Waste Management*, *51*, 19-42.

Smith, R. L., Takkellapati, S., & Riegerix, R. C. (2022). Recycling of plastics in the United States: plastic material flows and polyethylene terephthalate (PET) recycling processes. *ACS sustainable chemistry & engineering*, *10*(6), 2084-2096.

da Mata Costa, L. P., Brandão, A. L., & Pinto, J. C. (2022). Modeling of polystyrene degradation using kinetic Monte Carlo. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *167*, 105683.

Uttaravalli, A. N., Dinda, S., & Gidla, B. R. (2020). Scientific and engineering aspects of potential applications of post-consumer (waste) expanded polystyrene: a review. *Process Safety and Environmental Protection*, *137*, 140-148.

Shi, Y., Qin, J., Tao, Y., Jie, G., & Wang, J. (2019). Natural weathering severity of typical coastal environment on polystyrene: Experiment and modeling. *Polymer Testing*,*76*, 138-145.

BORİK ASİT KATKILI MERMER TOZU ATIKLARINDAN ANTİBAKTERİYEL BOYA ÜRETİMİ

Numan Yurtalan* & Feza Geyikçi

Kimya Mühendisliği Ondokuz Mayıs Üniversitesi
numanyurtalan23@gmail.com

Özet

Mermer tozları mermerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan $CaCO_3$ esaslı atık bir malzemedir. Ülkemiz dünya mermer potansiyelin %40'ına sahip olup işlenen mermerlerin ortalama % 30'unun üretim atığı olarak ortaya çıkması, 80 yıl daha dünya tüketiminin ihtiyacını karşılayabilecek düzeyde olduğunu göstermektedir [1,2]. Mermer tozu ilave edilen çimento, kireç ve sıvaların değişik hava şartlarına dayanıklı olduğu yapılan çalışmalar ile test edilmiştir. Polyester matrislerinde ve epoksi reçinelerde dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır [3]. Mermerin işlenmesi sırasında çıkan atık malzeme olarak tanımlanan mermer tozlarından katma değeri yüksek bir ürün elde edilmesi çalışmaları gelişmeye açıktır. Planlanan çalışmada mermer atıklarına antibakteriyel özellik kazandırılarak, farklı alanlarda kullanımı çalışmaları gerçekleştirilecektir. Ülkemiz kaynaklarından olan, ucuz ve kolay elde edilebilir bir bor bileşiği olan borik asit (H_3BO_3) antibakteriyel etkiye sahiptir. Ayrıca bor mineralleri, antibakteriyel özellikte gösteren ve ülkemizde bol miktarda bulunan bileşikleri içermektedir. Proje kapsamında ilk olarak mermer tozu ile H_3BO_3 karışımları hazırlanarak antibakteriyel özellik gösteren optimum oranlar tespit edilmiştir. Borik asitin antibakteriyel özelliğinin doğrudan boyaya etki etmesi de incelenmiştir. Antibakteriyel özellikler için yapılan testler sonucunda, *E.coli*, bakterisine etki ederek inhibe eden oranların belirlenmiştir. İkinci olarak elde edilen antibakteriyel borik asit çözeltisi su bazlı iç mekan cephe boyalarına katkılanarak antibakteriyel özellik gösteren boya elde edilmiştir.

Problem Durumu

Mermer tozu atıkları çevreye rastgele bırakılabilen ve bol miktarda bulunan önemli bir malzemedir. Kullanılabilirliği açısından avantajlı olmasına rağmen sınırlı alanlarda kullanılmıştır. Bu alanlar yapı malzemeleri, çimento gibi sektörlerdir. Oysa mermer tozu $CaCO_3$ esaslı bir malzemedir ve $CaCO_3$ yerine kullanılabilir. Polimer ve kağıt sektöründe önemli yeri olan dolgu (filler) malzemesi $CaCO_3$'dır. Proje kapsamında atık mermer tozlarına borik asit katılarak antibakteriyel toz elde edilmesi planlanmıştır. Halkın ortak kullanıma açık alanlarında kullanılabilecek antibakteriyel boya ucuz ve atık malzemelerden elde edilecek ve atık mermer tozlarının değerlendirilmesi aşamasında sözü edilen atık materyale bir farklılık kazandırılarak katma değeri yüksek bir ürüne dönüştürülmesi gerçekleştirilmiş olacaktır. Özellikle yaşadığımız pandemide toplu kullanılan ortamlarda hijyenin ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmıştır. İç mekanlarda, okul, hastane gibi halkın toplu olarak bulunabileceği ortamlarda hijyenik ortam ile birlikte antibakteriyel malzemelerin kullanımı önemli olmuştur. Antibakteriyel boyanın insan sağlığına zararı olmayan borik asit ile üretimi mümkün olan her ortamda kullanılabilirliğini göstermektedir. Ülkemizdeki atık mermer tozu miktarının çok olması ucuz

hammadde kaynağı olarak düşünüldüğünde, yine ülkemizde bol ucuz olarak bulunan borik asit ile öz kaynaklarımız kullanılarak ürünlerin ortaya çıkması ulusal kazanım olarak değerlendirilebilir özelliktir.

Yöntem

1. Bölüm: %3, %4 derişimde borik asit çözeltisi hazırlanarak çözeltilerden 100 mL alınıp 1 gram ve 5 gram mermer tozu ile karıştırılmıştır. Mermer tozu ile borik asit su banyolu karıştırıcıda 25 derece 175 rpm de 5 h ile 24 h karıştırılmıştır. Homojen karışımlar süzülerek antibakteriyel toz elde edilmiştir. 5 mL su bazlı boya alınıp, antibakteriyel boya ile karıştırılmıştır. Uygun yüzeye antibakteriyel boya numuneleri sürülerek oda sıcaklığında 48 saat kurutulmuştur. Kuruyan antibakteriyel boya üzerine 10^8kob/gr E.coli bakterisi ile boyanmıştır ve bakteri faaliyetinin sürmesi için inkübatöre koyulmuştur. Üzerinde E.coli besiyeri bulunan hijyen kitleri ile testler alarak yüzeylerin antibakteriyel özellikleri belirlenmiştir.

2. Bölüm: Bu bölümde sadece borik asit çözeltisi ile su bazlı boya karışımının antibakteriyel özelliğine bakılmıştır. Öncelikle % 5'lik borik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Su bazlı boyadan 85 ml alınıp 15 ml saf su ile seyreltilme işlemi yapılmıştır. Seyreltilen boyadan 85 mL alınarak üzerine %5'lik Borik asit çözeltisinden 15 ml ilave edilmiştir. Hacimce 100 mL borik asit katkılı boya elde edilmiştir. Homojen hale getirilmiş karışımdan 10 mL alınarak belirli bir alana yayılmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Benzer şekilde sadece boya olan referans numunesinden de 10 mL alınarak kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan numunelerimize 1. aşamada uygulanan test yöntemi ile antibakteriyel test işlemi uygulanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Projede hedeflenen antibakteriyel boya üretilmiş, yapılan testler neticesinde boyadaki borik asit ve mermer tozu karışımının boyaya beklenilen antibakteriyel etkinin kazandırıldığı görülmüştür. Ancak etkisel olarak mermer tozu antibakteriyel özelliği ortama bazik etki yapmasından dolayı bakterilerin yaşama fonksiyonunu arttırması yönünde olmuştur Bu nedenle 1. bölümde gerçekleşen deneysel sonuçlardan sonra 2. bölümde sadece borik asit katkılanarak antibakteriyel özellik test edilmiş olup hedef sonuca ulaşılmıştır. Borik asit yüzdesinin belirli bir derişimden sonra toksik etkisi olacağı için %5'lik derişimde tutularak optimum sonuçlar elde edilmiştir. Borik asit boya karışımında bakterilerin yüzeyde canlı kalma olanakları zaman geçtikçe azalmış, antibakteriyel etki zamanla E.coli sayısını azaltmıştır. Test kitlerinin yüzeyi 1 cm^2'lik 10 adet alana bölünmüş, bu alanlar üzerinde bakteri sayısı t=0h , t=1h ve t=2h anında sayım yapıldığında canlı bakteri sayısının 3/10 (alan) oranında süreye bağlı azaldığı ve zamanla antibakteriyel özelliğin artığı belirlenmiştir. Antibakteriyel testler yüzeylerdeki beklenilen hijyen ortamını gösterebilecek kitler sayesinde gerçekleştirilmiştir.

Sıradaki aşamada mermer tozunun antibakteriyel ambalaj katkı malzemesi olarak değerlendirilmesi için kullanılacaktır. Borik asitin boya üzerinde antibakteriyel özellik gösterdiği belirlenmiştir. Günümüzde toplu alanlarda bakteri ve hastalık yapıcı mikroorganizmaların bulunduğu bilinmektedir. Bu durumda özellikle kovid-19 döneminde hijyenin ön plana çıktığı bilinmektedir. Antibakteriyel boya ile toplu

alanlarda mikroorganizmaların yayılmasını önlemek amaçlı projelerde geliştirilmiştir. Projemizde üretilen, düşük maliyetli antibakteriyel boya tüm alanlara (ev, hastane, toplu ulaşım vb.) kolayca uygulanabilecektir. İç mekanlarda (özellikle tuvaletlerde) hijyenin sağlanacağı düşünülmüştür.

Şekil 1,2,3'de görüldüğü gibi antibakteriyel özellik zamanla artmakta ve bakteri sayısı azalmaktadır. Şekil 4'de referans numunesinde ise her 1 cm^2'lik alanda bakteri bulunmaktadır ve faaliyetlerini sürdürmektedir.

Şekil 1

Şekil 2

Şekil 3

Şekil 4

Anahtar Kelimeler: Atık mermer tozu, Borik asit, Antibakteriyel malzeme

Teşekkür

Bu çalışma PYO.MUH.1908.22.059 nolu OMÜ Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Kaynakça

[1] Stone, Doğal Taş ve Endüstri Kataloğu. 2007, s:242-249

[2] Gürü M., Akyüz Y., Akın E. Mermer Tozu/Polyester Kompozitlerde Dolgu Oranının Mekanik Özelliklere Etkileri. Politeknik Dergisi, Cilt: 8 Say_: 3 s. 271-274, 2005.

[3] Ali MM., Agarwal SK., Solankey AK., Handoo SK. (1999) High – Performance, marble-like plaster coatings, National Council for Cement and Building Materials, 1999.

[4] Yılmaz, MT. (2012), Minimum inhibitory and minimum bactericidal concentrations of boron compounds against several bacterial strains. Turk J Med Sci 42; 1423–9.

[5] Sayın Z., Ucan US., Sakmanoğlu A. (2016) Antibacterial and antibiofilm effects of boron on different bacteria. Biol Trace Elem Res, 173(1); 241–6.

[6] Dede EÇ., Gizer M., Korkusuz P., Korkusuz F. (2020). İmplant ile ilişkili osteomiyelitin önlenmesinde bor katkılı nano-hidroksiapatit kompozit uygulamaları. TOTBİD Dergisi, 19; 774–779.

[7] Awad AH., El-Gamasy R., Ayman A., El-Wahab A., Abdellatif MH. (2020) Assessment of mechanical properties of HDPE composite with addition of marble and granite dust. Ain Shams Engineering Journal, 11; 1211–1217.

[8] Nayaka SK., Satapathya A., Mantry S. (2022) Use of waste marble and granite dust in structural applications: A review Journal of Building Engineering 46; 10374.2.