

**ATIKLARDAN ELDE EDİLEN KARBON NANOTÜPLERDEN KOMPOZİT
MALZEME ÜRETİMİ VE KARBONDİOKSİT TUTUCU OLARAK
KULLANIM POTANSİYELLERİNİN BELİRLENMESİ**

Gamze YILMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aysun ÖZKAN

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2022

25/01/2022

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ğrencisi Gamze YILMAZ, ATIKLARDAN ELDE EDİLEN KARBON NANOTÜPLERDEN KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARBONDİOKSİT TUTUCU OLARAK KULLANIM POTANSİYELLERİNİN BELİRLENMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Aysun ÖZKAN

ÖZET

ATIKLARDAN ELDE EDİLEN KARBON NANOTÜPLERDEN KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARBONDİOKSİT TUTUCU OLARAK KULLANIM POTANSİYELLERİNİN BELİRLENMESİ

Gamze YILMAZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2022

Danışman: Prof. Dr. Aysun ÖZKAN

Küresel hedefler doğrultusunda atmosfere salınan karbondioksit (CO_2) emisyonlarının azaltılması için çözüm yollarının bulunması önemlidir. Günümüzde CO_2 adsorpsiyonu ile ilgili farklı malzemeler kullanılmaktadır. Katı malzemeler arasında, karbonlu malzemeler, yapısal özellikleri ve zorlu ortamlara karşı yüksek dayanıklılığı nedeniyle CO_2 adsorpsiyonu için tercih edilmektedir. Karbon nanotüpler (CNT) de yüksek filtreleme özelliği nedeniyle filtre ve adsorban olarak, dayanımı yüksek olduğundan birçok kompozit malzeme ile uygulama alanı bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında, atıklardan üretilen karbon nanotüplerin karbondioksit tutucu olarak kullanım potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Tezde, atıktan üretilen CNT ve ticari CNT'lerin adsorpsiyon verimleri karşılaştırıldıktan sonra, adsorpsiyon verimini artırmak için CNT ile polivinil alkol (PVA) ve etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) kullanılarak kompozit malzeme üretilmiştir. Elde edilen malzemelerle de adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek verime PVA ile hazırlanan kompozit malzemede ulaşılmış olup, atıktan elde edilen bir ürünün ticari uygulaması ile günümüzde oldukça önemli hale gelen karbondioksit tutucular için yeni bir ürün alternatifi oluşturulabilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Adsorpsiyon, Karbondioksit, Karbon Nanotüp, Kompozit.

ABSTRACT

PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIALS FROM CARBON NANOTUBES OBTAINED FROM WASTE AND DETERMINATION OF USE POTENTIAL AS CARBON DIOXIDE SCAVENGERS

Gamze YILMAZ

Department of Environmental Engineering

Programme in Environmental Sciences

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2022

Supervisor: Prof. Dr. Aysun ÖZKAN

It is important to find solutions to reduce carbon dioxide (CO₂) emissions released into the atmosphere due to global targets. Today, different materials are used for CO₂ adsorption. Among solid materials, carbon materials are preferred for CO₂ adsorption due to their structural properties and high resistance to challenging environments. Carbon nanotubes are also used as filters and adsorbents due to their high filtering properties, and they have application areas with many composite materials due to their strength.

In this thesis, it is aimed to determine the potential of carbon nanotubes produced from waste as carbon dioxide scavenger. In the thesis, after comparing the adsorption efficiency of waste CNTs and commercial CNTs, composite material was produced by using CNT with polyvinyl alcohol (PVA) and ethylenediamine tetra acetic acid (EDTA) to increase the adsorption efficiency. Adsorption studies were also carried out with the obtained materials and the results were compared. According to the results, the highest efficiency was achieved in the composite material prepared with PVA, and a new product alternative could be created for carbon dioxide scavengers, which has become very important today, with the commercial application of a product obtained from waste.

Keywords: Adsorption, Carbondioxide, Carbon Nanotube, Composite.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin hazırlanmasındaki katkılarından dolayı;

Bilgi, tecrübe ve desteklerini eksik etmeyen öncelikle danışman hocam olan çok değerli Prof. Dr. Aysun ÖZKAN ile hocalarım Prof. Dr. Müfide BANAR ve Doç. Dr. Zerrin GÜNKAYA'ya,

Laboratuvar arkadaşlarım olan Doktora Öğrencisi Ece YAPICI, Doktora Öğrencisi Hasret AKGÜN'e ve Yüksek Lisans Öğrencisi Özge YORULMAZ'a

Analiz kısımlarında yardımlarını esirgemeyen Seramik Araştırma Merkezi'ne ve Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkez'ine

Sahip olduğu deneyim ve tecrübeyle beni bu noktalara gelmemi sağlayan sevgili babam Ziya Yılmaz'a

Her anımda yanımda olan annem Neriman YILMAZ'a ve kardeşim Gözde YILMAZ'a

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Gamze YILMAZ

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Gamze YILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
DANIŞMAN ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2.KARBON NANOTÜPLER VE KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ.....	4
3.KARBONDİOKSİT TUTUCULAR	8
3.1. Metal-Organik Çerçeveler (MOF).....	10
3.2. Zeolitler	11
3.3. Aktif Karbonlar.....	12
3.4. Karbon Nanotüpler	13
4.KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	16
4.1. Karbonlu Malzemeler ve CO ₂ Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar	16
4.2. PVA (Polivinil Alkol) ile Kompozit Malzeme Üretimi ile İlgili Çalışmalar.....	20
4.3. Karbon Nanotüple Kompozit Malzeme Üretimi ve CO ₂ Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar.....	22
5. MATERYAL VE METOD	28

5.1. Adsorban Malzeme Üretimi	28
5.2. Kompozit Malzeme Üretimi	29
5.2.1. CNT/PVA kompozitlerinin üretimi	29
5.2.2. CNT/ EDTA kompozitlerinin üretimi	31
5.2.3. Üretilen adsorban malzemelerin karakterizasyonu	33
5.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	33
6.BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	36
6.1.Adsorban Malzemelerin Karakterizasyon Sonuçları	36
6.2. Kırılma Noktası Sonuçları.....	37
6.3. Adsorpsiyon Kinetiği Sonuçları.....	43
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	52
KAYNAKÇA.....	54
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 6. 1. Ticari CNT'nin GC-TCD analizi sonuçları	38
Tablo 6. 2. Atıktan üretilen CNT'nin GC-TCD analizi sonuçları.....	38
Tablo 6. 3. Ticari CNT/PVA'nın GC-TCD analizi sonuçları	39
Tablo 6. 4. Ticari CNT/EDTA'nın GC-TCD analizi sonuçları	40
Tablo 6. 5. Atıktan üretilen CNT/PVA'nın GC-TCD analizi sonuçları	40
Tablo 6. 6. Kinetik modellerin sonuçları	50
Tablo 6. 7. Literatür çalışmalarının CNT'nin modifikasyon öncesi ve sonrasındaki sonuçlarının karşılaştırılması	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2. 1. Karbon Nanotüp Görüntüsü (Yanmaz,2018)	4
Şekil 2. 2. Tek Duvarlı ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüpün Grafen Katmanlı Görseli (http-8 , 2020).....	5
Şekil 3. 1. Karbondioksit Yakalama Yöntemleri.....	9
Şekil 3. 2. Karbon Dioksit Yakalama Teknolojileri (Şeker, 2013)	9
Şekil 3. 3. Metal organik kafeslerin oluşumu (Güçlü,2020).	10
Şekil 3. 4. Çok sayıda kanal, boşluk ve kafeslerden oluşan bir zeolitin tetrahedral yapısı(http-9 , 2022).....	11
Şekil 3. 5.Elektron mikroskopuyla görüntülenen aktif karbonun gözenek yapısı (Geyik, 2019)	13
Şekil 3. 6. Karbonun allotropları, a) elmas b) grafit c) altıgen elmas; d-f) fullerenler (C ₆₀ , C ₅₄₀ , C ₇₀); g) amorf karbon; h) karbon nanotüp (Dalkılıç, 2014)	14
Şekil 5. 1. Atık C/LDPE'den CNT üretim süreci.....	29
Şekil 5. 2. Ni katalizörlüğünde 700°C’de elde edilen ürünlere ait TEM görüntüsü.....	29
Şekil 5. 3. CNT/PVA Çözeltilisine Uygulanan Sonikasyon İşlemi.....	30
Şekil 5. 4. Üretilen CNT/PVA Kompozit Malzemesi	31
Şekil 5. 5. CNT/EDTA Çözeltisi	31
Şekil 5. 6. CNT/EDTA çözeltisinde filtreleme işlemi.....	32
Şekil 5. 7.Üretilen CNT/EDTA malzemesi	32
Şekil 5. 8.XRD cihazı	33
Şekil 5. 9.Adsorpsiyon Kolonu.....	34
Şekil 5. 10.Deney düzeneği	35
Şekil 5. 11. GC-TCD cihazı.....	35
Şekil 6. 1. CNT ve PVA Kompozitlerinin XRD Spektrumu.....	36
Şekil 6. 2. CNT ve EDTA Kompozitlerinin XRD Spektrumu	37
Şekil 6. 3. Gaz örneklerine ait örnek GC-TCD kromatogramları (a) t=0 dk anında toplanan gaz (b) t= 2 dk anında toplanan gaz	37
Şekil 6. 4. CNT’ler için kırılma noktası eğrileri.....	42
Şekil 6. 5. Kompozit malzemelerin ticari CNT ile kırılma noktası eğrileri	42
Şekil 6. 6. Atıktan üretilen CNT/PVA’nın kırılma noktası eğrisi	43

Şekil 6. 7. Ticari CNT için kinetik model grafikleri (a) Yalancı birinci derece (b) Difüzyon (c) Yalancı ikinci derece	45
Şekil 6. 8. Atıktan üretilen CNT için kinetik model grafikleri (a) Yalancı birinci derece (b) Difüzyon (c) Yalancı ikinci derece	46
Şekil 6. 9. Ticari CNT/PVA için kinetik model grafikleri (a) Yalancı birinci derece (b) Difüzyon (c) Yalancı ikinci derece	47
Şekil 6. 10. Ticari CNT/EDTA için kinetik model grafikleri (a) Yalancı birinci derece (b) Difüzyon (c) Yalancı ikinci derece	48
Şekil 6. 11. Atıktan üretilen CNT/PVA için kinetik model grafikleri (a) Yalancı birinci derece (b) Difüzyon (c) Yalancı ikinci derece	49



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AC	: Aktif Karbon (Activated Carbon)
APTS	: 3-aminopropil-trietoksisilan
BET	: Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (Brunauer, Emmet ve Teller)
BMİDÇS	: Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi
CH ₄	: Metan
CN	: Karbon Nanoyapılar (Carbon Nanostructures)
CNT	: Karbon nanotüp (Carbon Nanotube)
Co	: Kobalt
CO ₂	: Karbondioksit
COP21	: 21. Taraflar Konferansı
COP25	: 25. Taraflar Konferansı
COP26	: 26. Taraflar Konferansı
Cr (VI)	: Heksavalent krom
CS	: Kitosan (Chitosan)
Cu (II)	: Bakır (II) iyonu
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
DAP	: 1,3-diaminopropan
Fe	: Demir
Fe ₃ O ₄	: Manyetit
FE-SEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopes)
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrumu (Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre)
GAC	: Granül Aktif Karbon (Granular Activated Carbon)
GC	: Gaz Kromatografi (Gas Chromatography)
GO	: Grafen Oksit
GSYİH	: Gayri Safi Yurt İçi Hasıla
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
Hg (II)	: İki Değerlikli Civa
HNO ₃	: Nitrik Asit
HSSP	: İçi Boş Silika Küresel Parçacıklar (Hollow Silica Spherical Particles)
IPCC	: The Intergovernmental Panel on Climate Change
Jel/PVA	: Jelatin/ Polivinil Alkol

MFC	: Mass Flow Controller
Mn (II)	: Mangan İyonu
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (Multi-Walled Carbon Nanotube)
N ₂	: Azot Gazı
NH ₂	: Amidojen
NH ₃	: Amonyak
Ni	: Nikel
PEI	: Polietilenimin
Ppm	: Parts Per Million
PVA	: Polivinil Alkol (Polyvinyl Alcohol)
PVA/CS	: Polivinil Alkol/ Kitosan (Polyvinyl Alcohol/ Chitosan)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SPION	: Süper Paramanyetik Demir Oksit Nanoparçacıkları (Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles)
SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (Single-Walled Carbon Nanotube)
TCD	: Termal İletkenlik Dedektörü (Thermal Conductivity Detector)
TEPA	: Tetra etilen penta amin
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
TGA	: Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis)
TG/DTA	: Termo Gravimetrik / Diferansiyel Termal Analizör (Thermo Gravimetric / Differential Thermal Analyzer)
TiO ₂	: Titanium Dioksit
TMA	: Termo Mekanik Analizör (Thermo Mechanical Analyzer)
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
TVSA	: Çift Kolonlu Sıcaklık / Vakum Salınımlı Adsorpsiyon (Temperature/Vacuum Swing Adsorption)
UV	: Ultraviyole
VSM	: Titreşimli Numune Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer)
XRD	: X-Işını Difraktometresi (X-Ray Diffractometry)
Zn (II)	: Çinko İyonu
Q _{st}	: Adsorpsiyonun İzosterik Isısı

1. GİRİŞ

Küresel ısınmaya sebep olan birincil antropojenik sera gazı olarak bilinen karbondioksitin (CO_2) atmosferdeki derişimi hızla artmaktadır. Karbondioksitin hızlı artması büyük bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Bu artışın temel sebebi ise fosil yakıt tüketimi, yeşil alanların azalması ve nüfusun artmasıdır.

Enerji tüketimindeki artışa bağlı olarak, atmosferdeki sera gazı miktarının her geçen gün giderek artış göstermesi küresel iklim değişikliğine yol açmaktadır. Küresel iklim değişikliği ortalama ısıyı yavaşça yükseltmekte ve aynı zamanda dünya sisteminin çalışma şeklinin de değişmesi anlamına gelmektedir. Küresel iklim değişikliği kapsamında karbondioksitin yakalanması, depolanması, arıtılması ve yok edilmesi ile ilgili teknolojiler konusunda çok yönlü ve ciddi çalışmalar yapılmalıdır. Yapılan araştırmalar sonucunda atmosferdeki karbondioksit konsantrasyonu yıllık 2,3 ppmv olarak hızla artış göstermekte olup, bu artışın en büyük sebebi insan faaliyetleridir. Bu nedenle bilim insanlarına göre, özellikle fosil yakıt kullanan sanayi tesislerinden ve kömür kaynaklı termik santrallerden salınan karbondioksitin atmosfere verilmeden önce yakalanması gereklidir (Açıkgöz vd., 2012).

Sera etkisinin azaltılması için havadaki sera gazı miktarının özellikle karbondioksit miktarının düşürülmesi gerekmektedir. Ancak bu şekilde küresel ısınma için etkili bir önlem alınacaktır. Bunun için ise fosil yakıtla çalışan enerji santrallerinin, benzin ve dizelle çalışan oto araçlarının azaltılması, atık olarak sera gazı açığa çıkaran üretim fabrikalarının özel filtreler kullanması, yenilenebilir enerji kullanımının artması ve yeşil alanların arttırılması gibi belli başlı çözümler mevcuttur. CO_2 emisyonlarını azaltmak için yeni ve yenilikçi yöntemler bulmak ve geliştirmek, çevresel sorunlarının çözümü için büyük önem taşımaktadır. Bu çerçevede Türkiye'nin de aralarında bulunduğu 162 sanayi ülkesi tarafından 1997 yılında Japonya'nın Kyoto şehrinde bir protokol imzalanmıştır. Bu protokol ile ülkelerin sera gazı salınımını minimuma indirmeleri sağlanmaya çalışılmıştır (http-1, 2020).

Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli (The Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) Üçüncü Değerlendirme Raporu'nda, sanayi devrimi boyunca gözlenen ısınmanın büyük oranda insan aktivitelerinden kaynaklandığı ifade edilmektedir. IPCC tahminlerine göre, 2100'de atmosfere yayılan ortalama CO_2 derişimi 570 ppm'e ulaşacak ve bu durum küresel ısınmayı yaklaşık 1,9 °C

etkileyecektir. Sera gazı salınımlarındaki artışa bağlı iklim değişikliğini ve olumsuz etkilerini önlemeye yönelik olarak; bu gazların salınımlarını sınırlandırmak ve azaltmak amacıyla Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (BMİDÇS) yürürlüktedir. 2020 sonrası iklim değişikliği rejiminin çerçevesini oluşturan Paris Anlaşması, 2015 yılında Paris'te düzenlenen BMİDÇS 21. Taraflar Konferansı'nda (COP21) kabul edilmiştir. Anlaşma, 5 Ekim 2016 itibariyle, küresel sera gazı emisyonlarının %55'ini oluşturan en az 55 tarafın anlaşmayı onaylaması koşulunun karşılanması sonucunda, 4 Kasım 2016 itibariyle yürürlüğe girmiştir. Paris Anlaşması'nın uzun dönemli hedefi, endüstrileşme öncesi döneme kıyasla küresel sıcaklık artışının 2°C'nin olabildiğince altında tutulmasıdır ([http-2, 2020](#)). Son olarak Aralık 2019'da Madrid/İspanya'da COP25 gerçekleştirilmiş ve Paris Anlaşması ile ilgili gelişmeler değerlendirilerek 2021'de Glasgow/İngiltere'de COP26 gerçekleştirilmiştir ([http-3, 2020](#)). COP26'da aşamalı olarak kömür kullanımının azaltılması planlanmıştır. UNFCCC Taraflar Konferansı'nın (COP 27) 27. oturumunun Mısır'ın Şarm El-Şeyh kentinde 7-18 Kasım 2022 tarihinde yapılması planlanmıştır ([http-4, 2021](#)).

Bunların yanı sıra Avrupa Yeşil Mutabakatı, AB'nin 2050'ye kadar net sera gazı emisyonlarının sıfırlandığı, ekonomik büyümenin kaynak kullanımından ayrıştırıldığı, kimsenin ve hiçbir bölgenin geride bırakılmaması temel hedeflerini içeren stratejisiyle, emisyonları azaltırken iş imkanları yaratarak yaşam kalitesinin artırılmasını da planlamıştır. Avrupa Birliği, Avrupa Yeşil Mutabakatı ile Avrupa kıtasının 2050 yılına kadar dünyanın ilk iklim nötr kıtası olmasını amaçlamaktadır ([http-5,2021](#)). Türkiye'de 2021 yılında uluslararası ticaret düzeninde son yıllarda ivme kazanan iklim değişikliği ile mücadele politikalarına adaptasyonunu sağlamayı hedefleyen ve ihracatta rekabetçiliğimizi güçlendirecek bir yol haritası niteliğinde olan “Yeşil Mutabakat Eylem Planı” yayımlanmıştır. Eylem Planında, (1) sınırda karbon düzenlemeleri, (2) yeşil ve döngüsel bir ekonomi, (3) yeşil finansman, (4) temiz, ekonomik ve güvenli enerji arzı, (5) sürdürülebilir tarım, (6) sürdürülebilir akıllı ulaşım, (7) iklim değişikliği ile mücadele, (8) diplomasi ve (9) Avrupa Yeşil Mutabakatı bilgilendirme ve bilinçlendirme faaliyetleri başlıkları altında belirlenen hedeflere ulaşılması amacıyla hayata geçirilecek eylemlere yer verilmiştir ([http-6, 2022](#)).

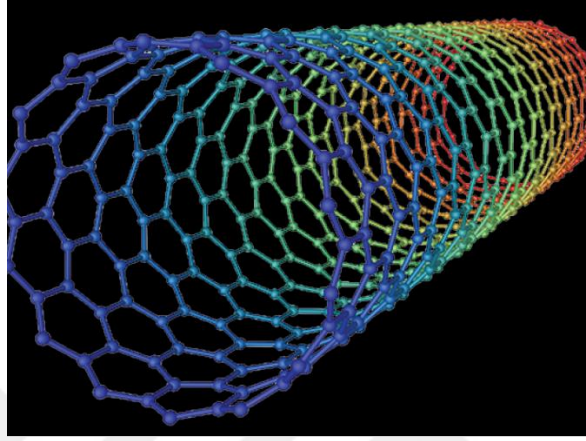
Mart 2021'de TÜİK tarafından Türkiye'nin 2019 yılı sera gazı emisyon istatistikleri açıklanmıştır. Buna göre 2019 yılında Türkiye'nin toplam sera gazı

emisyron miktari artişına devam ederek 506,1 milyon tona ulaşmış ve kişi başına düşen sera gazı emisyron miktari ise 6,1 ton CO₂eşd. olarak kaydedilmiştir. Bu değerlerle 1990 yılına göre %130,5 artış söz konusu olmuştur. 2019 yılında kümülatif CO₂ emisyronlarının yaklaşık %72'si enerjiden, %11,2'si endüstriyel işlemler ve ürün kullanımından, %13,4'ü tarımsal faaliyetlerden ve %3,4'ü atıktan kaynaklanmıştır. CO₂ emisyronlarının birincil ve ikincil alt sektör kırılımında yakıtların yanması, çevrim ve enerji alt sektörü, mineral ürünler ve metal üretimi alt sektörlerinin ağırlığı diğerlerine göre fazladır (http-7, 2021). 2011- 2023 İklim Değişikliği Eylem Planına (2012) göre 2023 yılına kadar sanayi sektöründe üretilen Gayri Safi Yurt İçi Hasıla (GSYİH) başına eşdeğer CO₂ yoğunluğunun azaltılması amaçlanmakta ve sera gazı emisyronlarının sınırlandırılmasına yönelik yeni teknolojilerin geliştirilmesi ve kullanılması hedeflenmektedir.

Bu noktalardan hareketle, karbondioksitin yanma sonrası tutulması için karbon nanotüple adsorpsiyonu hedeflenmiş ve hem ticari hem de atıktan üretilen karbon nanotüple adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, PVA ve EDTA ile karbon nanotüp kompozitleri üretilmiş ve bu malzemelerle de adsorpsiyon deneyleri yapılarak elde edilen tüm sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu noktada çalışmanın, döngüsel ekonomi yaklaşımına uygun olarak üst geri dönüşüm yoluyla, faydalı ürünlerin elde edilmesi, sürdürülebilir kalkınma hedeflerinden olan özellikle “iklim eylemi” ve “sorumlu tüketim ve üretim” başlıkları açısından oldukça anlamlı olduğu düşünülmektedir.

2.KARBON NANOTÜPLER VE KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ

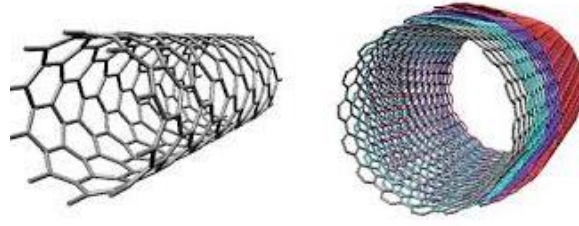
Karbon nanotüpler 1991 yılında ortaya çıkmıştır. Grafen düzlemi örülü yapının bir silindir şeklinde sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılmasıyla oluşmaktadırlar (http-8, 2020). Karbon nanotüpün görüntüsü Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2. 1. Karbon Nanotüp Görüntüsü (Yanmaz,2018)

Karbon nano yapılar; çok küçük boyutlarda olmaları, sadece karbon elementinden oluşmaları, fiziksel özelliklerinin detaylı olarak belirlenebilmesi ve deneylerde elde edilen verilerin karşılaştırılabilir olması nedeniyle nanobilimde önemli bir yere sahiptir. Karbon, nano yapı halde doğal olarak bulunduğu gibi laboratuvar şartlarında da üretilmektedir.

Karbon nanoyapılar arasında önemli bir yere sahip karbon nanotüpler, tek ve çok duvarlı olmak üzere ikiye ayrılır. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) grafen katmanı bir levhanın çevresine sarıldığı zaman elde edilmektedir. SWCNT’lerin çapları yaklaşık 0,7-10 nm’dir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ise üst üste birkaç grafen konulup katlanmasıyla iç içe geçmiş karbon nanotüplerdir (http-8, 2020). Şekil 2.2’de tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpün grafen katmanlı görseli gösterilmiştir.



Şekil 2. 2. *Tek Duvarlı ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüpün Grafen Katmanlı Görseli (http-8, 2020)*

Karbon nanotüp üretiminde yaygın olarak; ark boşaltımı, lazer aşındırma ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri kullanılmaktadır. Ark boşaltım metodu ucuz, basit ve yüksek sıcaklık gerektiren bir yöntem olup, tek ve çok duvarlı karbon nanotüp üretmek mümkündür. Bu metot, yüksek sıcaklık gerektirdiği için dezavantajlıdır. Lazer aşındırma yönteminde lazer ışını ile inert ortamda, grafit ve metal katalizör parçalarında oluşan karışımı buharlaştırılarak karbon nanotüp elde edilmektedir. Maliyeti yüksek olduğundan endüstriyel üretim için elverişli değildir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ise, hidrokarbon içeren gazın metal katalizör yardımıyla nanotüp haline getirilmesidir. Bu yöntem reaksiyon süresi ve sıcaklığı, katalizör çeşidi, karbon kaynağı ve miktarı, ortam basıncı gibi faktörlerden etkilenmektedir. Ticari karbon nanotüp üretiminde kimyasal buhar biriktirme metodu yaygın olarak kullanılmaktadır (Köse, 2016).

Karbon nanotüpler; eşsiz kimyasal, elektriksel ve mekanik özellikleri sebebiyle birçok alanda tercih edilen malzemelerdir. Ortam şartları değiştiğinde bu değişim karşısında hassas olduklarından bio-sensör, gaz sensörü, sıcaklık sensörü gibi uygulamalarda; küçük boyutlarda olduklarından nano düzeneklerde kapasitör ve gaz depolayıcı olarak; yüksek filtreleme özellikleri nedeniyle filtre ve adsorban olarak; yüksek mukavemetleri sebebiyle kompozit malzeme üretimi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Karbon nanotüplerin (CNT'ler), geniş bir yüzey alanına sahip olan içi boş ve katmanlı yapıları nedeniyle organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları da kanıtlanmıştır (Shawky vd., 2011).

Karbon nanotüpler hafif, dayanıklı, yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahip ve boy/çap oranları büyük olan nanomalzemelerdir. Karbon nanotüplerin özellikleri çaplarına, boylarına, yönlenmelerine, yüzeysel özelliklerine bağlıdır. Karbon nanotüpler mükemmel mekanik özelliklere sahip olsalar da, bu özelliklerinden takviye elamanı

olarak etkin bir şekilde yararlanabilmek için bazı zorlukların üstesinden gelinmesi gerekir. Karbon nanotüplerin polimer matriks içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması, nanotüplerin matriks tarafından ıslatılabilmesi, adhezyon gibi etkenler, karbon nanotüplerin performansını etkileyen en önemli konulardır (Eskizeybek, 2012).

Birden fazla malzemenin değişik tekniklerle bir araya getirildiği, amaca uygun özellikler taşıyan kompozit malzemeler birçok endüstri alanında geleneksel malzemelerin yerini almıştır. Özellikle mühendislik alanındaki gelişmeler sayesinde yüksek dayanım/yoğunluk ve elastik modülü/yoğunluk oranı elde edilmesiyle daha üstün nitelikli kompozit malzeme üretimi ve performans özellikleri üzerine yapılan araştırma ve geliştirme faaliyetleri artarak devam etmektedir (Korkmaz vd., 2016).

Çeşitli katkı maddelerinin ilave edilmesiyle, kompozit malzemenin katkısız kompozit malzemelere kıyasla fiziksel ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler sağlandığı görülmüştür. Ancak, nanotakviyeli kompozitlerde en önemli nokta nanotakviyenin organik fazda iyi bir şekilde dağılmış olması gerekmektedir, yani topaklanma olmadan dağılmalıdır. Nanotakviyeli kompozit malzemelerde, kullanım alanına uygun olarak malzemenin hafiflemesi hedeflenirken, mekanik değerlerin düşmemesi de önemli bir husustur (Öner vd., 2017).

Nano kompozitlerde küçük tanecik boyutuyla yüksek spesifik yüzey alanı oluşturularak kompozit yapının mekanik özellikleri gelişmektedir. Son yıllarda, nanokompozitler üstün özellikleri nedeniyle her alanda kullanılmaya başlanmıştır. Dünyada bu konularda bilimsel çalışmalar çok fazla olmasına rağmen, hala nanokompozit malzemeler ile ilgili çalışmalar yapılmaya devam etmektedir (Öner vd., 2017).

Literatürde, modifiye edilmiş karbon nanotüplerin CO₂ tutucu olarak kullanımı ile ilgili farklı çalışmalar mevcuttur. Lu vd., (2008) yaptıkları çalışmada CNT'ler, granül aktif karbon (GAC) ve zeolitleri, 3-aminopropiltiletoksisilan (APTS) ile modifiye etmişler ve elde edilen modifiye adsorbanları CO₂ tutucu olarak incelemişlerdir. Aynı koşullar altında, modifiye edilmiş CNT'ler, en yüksek CO₂ adsorpsiyon performansı sergilemişlerdir. Benzer bir çalışmada ise Osler vd., 2017 yılında yaptıkları çalışmada, bir yüzey aktif maddenin bir karbon nanotüp (CNT) yüzeyine emprenye edilmesinin CNT'nin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını belirlemişlerdir.

Başka bir çalışmada, Irani vd., (2017) CNT'lerin yüzey alanını ve gözenek hacmini arttırmak için potasyum hidroksit (KOH) ile modifikasyon işlemi yapılmıştır. Ardından Tetraetilenpentaamin (TEPA) ile modifikasyon işlemi uygulanan CNT'ler kompozit edilmiştir. 60 °C'de ağırlıkça %75 TEPA yüklemesi ve hacimce %10 CO₂ gazından oluşan akış gazı için CO₂ adsorpsiyon kapasitesi 5 mmol/g'a ulaşırken, modifiye edilmemiş karbon nanotüplerin maksimum CO₂ adsorpsiyon kapasitesi 2.5 mmol/g bulunmuştur. Keller vd., (2018) CNT ile ağırlıkça %70 silika ve %20 PEI ekleyerek oluşturulan kompozit malzemenin CO₂ adsorpsiyon kapasitesi 1.92 mmol/g olarak bulunmuştur.



3.KARBONDİOKSİT TUTUCULAR

Atmosferdeki karbondioksiti yakalayıp depolamak ve muhafaza etmek mümkündür. Karbondioksitin yakalama işlemi, kimyasal veya fiziksel olarak diğer gaz ürünlerinden ayrılması işlemidir. Karbondioksit yakalandıktan sonra basınç altında sıkıştırılarak yoğunluğu artırılır. Bu yoğunluğu artan karbondioksit gazı, tuz yataklarına, petrol, doğal gaz, kömür yataklarına, okyanus ve derin deniz diplerine enjeksiyonla gönderilmektedir. Karbondioksit yakalama işlemi gazın hacmine, kısmi basıncına ve uygun bir depoya olan yakınlığa bağlıdır (Özkutlu, 2014).

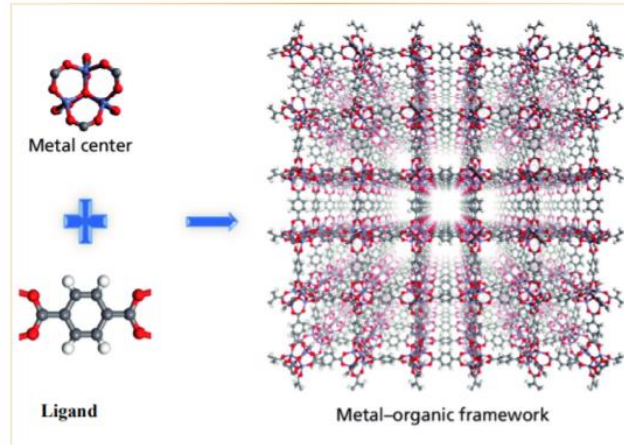
Enerji sektörü, Türkiye’de insan kaynaklı sera gazı emisyonlarının başlıca kaynağı olduğundan, Türkiye’nin Yedinci Ulusal Bildirimi’ne (2018) göre enerji verimliliği çalışmaları ile Türkiye’nin enerji yoğunluğunun (milli gelir başına tüketilen enerji) 2023 yılına kadar, 2011 yılına kıyasla %20 azaltılması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda; enerji üretiminde daha az karbondioksit açığa çıkaran, yenilenebilir enerji alternatifleri tercih edilmeli, CO₂ emisyonu tutulmalı, depolanmalı veya yeni ürünlere dönüştürülmelidir. CO₂ yakalama ve depolama, fosil yakıtlardan elektrik üretimi prosesleri için sürdürülebilirliğe yönelik umut verici bir tekniktir.

Fosil yakıtlardan (kömür, doğal gaz veya petrol) elektrik üretimi sonucunda oluşan CO₂’in tutulmasına yönelik olarak, yanma öncesi (pre-combustion), yanma sonrası (post-combustion) ve Oxy-yakıt yakım (oxyfuel combustion) olmak üzere üç temel yaklaşım vardır (Şekil 3.1). Bunlar arasında yanma öncesi ve yanma sonrası CO₂ tutma yöntemleri; adsorpsiyon, düşük sıcaklıkta yoğunlaştırma, membran teknikleri, mineralleştirme, biyomineralleştirme ile rejeneratif uzaklaştırma olarak özetlenebilmektedir (Şekil 3.2). Günümüzde santraller için yanma sonrası ve yanma öncesi sistemleri, salınan CO₂’in %85-95’ini tutabilmektedir. Oxy-yakıt yakım sistemleri ise pratikte, salınan CO₂’in hemen hemen tümünü tutabilecek düzeydedir (Beton, 2011).

2008) ve metal-organik çerçevelerdir (metal–organic frameworks, MOF'lar) (Yazaydın vd., 2009).

3.1. Metal-Organik Çerçeveler (MOF)

Metal-organik çerçeveler (MOF), metal iyonları ile üç boyutlu organik-inorganik hibrit ağlardan oluşan bileşiklerdir. MOF'lar kimyasal işlevsellik, gözenek yapısı ve yüksek gözeneklilik gibi birçok avantaja sahiptir. Yüksek spesifik yüzey alanı ve yapısal özellikleri nedeniyle, MOF'lar son zamanlarda önemli ilgi görmektedir. Bu nedenle MOF'lar gaz ayırma ve kataliz gibi birçok endüstriyel uygulamada ön plana çıkmıştır (Singh vd., 2020) (Şekil 3.3).



Şekil 3. 3. Metal organik kafeslerin oluşumu (Güçlü,2020).

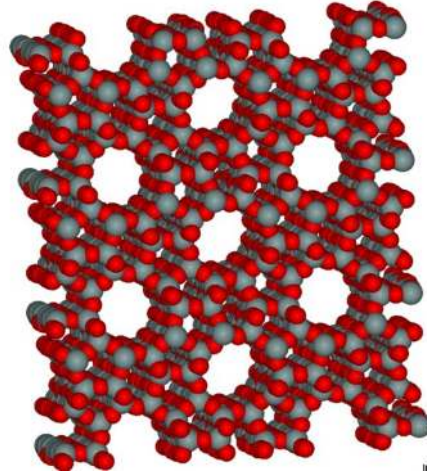
MOF'ların yüksek BET yüzey alanı ($\sim 7000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve yüksek gözenek hacmi ($4,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) gibi parametreler ile gözenek yapısında daha kolay yüzey işlevselleştirilmesinden kaynaklı ve bu özelliklerinden dolayı CO_2 yakalama alanında uygulamaları kullanılmaktadır. MOF'lar yüksek yüzey alanı ve düşük basınçlarda bile yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı zeolitlere göre, MOF'lar daha yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir (Singh vd., 2020).

MOF'ların gaz depolama uygulamalarında kullanımı büyük ölçüde gözenek yapılarına bağlı olsa da, iç ve dış yüzey potansiyeli olarak adsorpsiyon verimini artırabilmektedir ve farklı gruplarla işlevselleştirilmesi de büyük ilgi görmüştür (Singh vd., 2020).

Yüksek sıcaklıkta desorpsiyon gerçekleştirildiğinde, MOF'lar çökmeye eğilimlidir, bu durumda amorf katı oluşumuna sebep olmaktadır. Ayrıca, baca gazının bileşimi, MOF'ların yapısı üzerinde büyük etkiye sahiptir. Düşük nem seviyesinde bile, MOF'lardaki oksijen-metal koordinasyon bağları kolayca hidrolize olmaktadır ve bu da MOF'ların bozulmasına sebep olmaktadır (Nie vd., 2018).

3.2. Zeolitler

Zeolitler, alüminosilikatlardan oluşan mikro gözenekli kristal bir çerçeve içeren başka bir fiziksel adsorban sınıfıdır. Zeolit yapısı, oksijen atomları aracılığıyla düzenli olarak birbirine kenetlenen AlO_4 veya SiO_4 içeren tetrahedral birimler tarafından oluşmaktadır (Şekil 3.4). Zeolitler, yapı olarak oldukça gözenekli malzemelerdir ve bu nedenle gaz adsorpsiyonu için elverişli malzemelerdir.



Şekil 3. 4. Çok sayıda kanal, boşluk ve kafeslerden oluşan bir zeolitin tetrahedral yapısı(<http-9>, 2022)

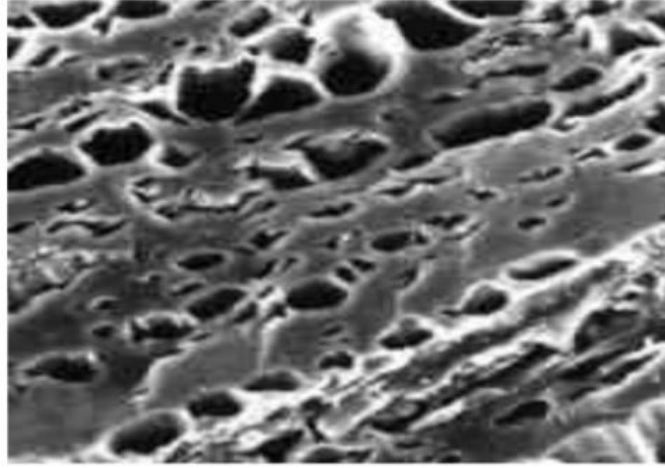
Zeolitlerin gaz adsorpsiyon özellikleri, önemli ölçüde boyuta, yük yoğunluğuna ve gözenekli yapıdaki değişebilir katyonların dağılımına bağlıdır. Düşük basınçlarda, orta büyüklükte gözeneklere sahip 13X ve 5A gibi zeolitler, küçük boyutlu gözeneklere sahip Chabazite (CHA) tipi ve Na-A gibi muadillerine göre CO_2 adsorpsiyon çalışmalarında daha iyi performans göstermektedir. Zeolitlerin, düşük basınç ve yüksek basınç dahil olmak üzere çeşitli koşullarda CO_2 adsorpsiyon davranışları için geniş çapta çalışmaları bulunmaktadır (Singh vd., 2020).

Endüstriyel fabrikalarda yanma sonrası CO_2 yakalama işlemleri için yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine, seçiciliğe ve düşük Q_{st} 'ye sahip bir adsorban tasarlamak

önemlidir. Nano ölçekli boyutlara sahip zeolitler yüksek yüzey alanı ve yüksek gözenek hacmi özelliklerinden dolayı CO₂ adsorpsiyonu için uygundur. Genel olarak, gözenekli zeolitler, düşük Q_{st} özelliği gösteren ve zayıf van der Waals etkileşimi ile CO₂ moleküllerini tutma eğilimindedir. Kullanılmış zeolit için rejenerasyon sıcaklığı 250-300 °C arasında olmalıdır. Bu durum endüstriler için daha yüksek maliyetlere sebep olmaktadır ve dolayısıyla bir dezavantajdır. Ayrıca, zeolitler, suya karşı yüksek bir afiniteye sahip olduklarından dolayı nemli ortamlarda iyi performans gösteremezler (Singh vd., 2020).

3.3. Aktif Karbonlar

Karbonlu malzemeler, aktif karbonlar, karbon moleküler elekler, karbon nanotüpler ve grafen dahil olmak üzere fiziksel adsorbanların ana bileşenleridir. Fazla gözeneklilik özelliği gösteren aktif karbonlar gözenek büyüklüğü yarıçapına göre; makro gözenekli, mezo gözenekli ve mikro gözenekli olarak ayrılmaktadır. Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil 3.5.'te gösterilmiştir. Karbonlu malzemeler sadece karbon elementinden oluşsa da, kimyasal kararlılık, yüksek termal iletkenlik ve düşük maliyet gibi birçok avantajı vardır. Literatürde rapor edilen çeşitli karbonlu malzemeler arasında, yanma sonrası CO₂ yakalama için en çok kullanılan adsorban aktif karbondur. Aktif karbonlar mezo gözenekli ve mikro gözenekli yapıya sahiptir ve hammadde maliyetinde diğer adsorbanlara göre daha avantajlıdır. Ucuz ve kolayca bulunabilen karbon kaynakları ve endüstriyel ölçekte üretim, hazırlama maliyeti için büyük ölçüde avantajdır (Nie vd., 2018).



Şekil 3. 5.Elektron mikroskopuyla görüntülenen aktif karbonun gözenek yapısı (Geyik, 2019)

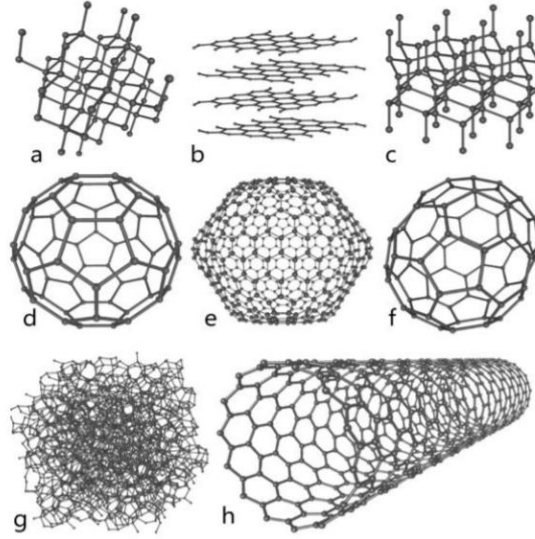
Aktif karbonların CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri su buharından olumsuz etkilenmektedir. Çoğu aktif karbonun hidrofobik performansı, zeolitlere kıyasla bu olumsuz etkiyi azaltsa da, aynı zamanda nemli ortamlarda adsorpsiyon çalışmaları CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır. Aktif karbonların buhar ortamında adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki bu olumsuz etkisi, adsorban yüzeylerinin kademeli oksidasyonundan kaynaklanmaktadır (Nie vd., 2018).

Sethia ve Sayari (2015) ağırlıkça %22,3 azot içeriğine sahip mikro gözenekli bir aktif karbon oluşturmuşlardır. Bu adsorban, 25°C'de yaklaşık olarak 5,39 mmol.g⁻¹ değeri ile en yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. Bu çalışma sonu, aktif karbonların hem azot içermesi hem de gözenek yapısından kaynaklı CO₂ adsorpsiyonunda önemli roller oynadığını göstermektedir. Sulu amin çözeltileri ile iyi sonuçlar elde edilmektedir. Thote vd., (2010)'nin çalışmasında FT-IR analizi sonuçları incelendiğinde, ürettikleri aktif karbon içerisinde amin, amid formlarda azot grupları tespit etmişlerdir. Bu azot gruplarının CO₂'i adsorplama kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir.

3.4. Karbon Nanotüpler

Nanomalzemeler gaz algılama, kirlilik algılama, enerji üretimi/depolama, su arıtma ve baca gazı arıtma gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bütün bu işlemler, 10 nm'den daha küçük olan kendilerine özgü yapısal özellikleri ve benzersiz nano ölçekli boyutları sayesinde gerçekleşmektedir. Karbon bazlı nanomalzemeler, geniş yüzey alanına sahip hem mikro gözenekler, hem de makro gözenekler içeren hiyerarşik gözenekli malzemelerdir. Bu malzemeler, çevresel uygulamalar için performanslarını

artırmak üzere daha fazla geliştirilebilmektedir. Karbon nanomalzemeler arasında karbon nanotüp, karbon nanofilmler ve grafen bulunmaktadır. Şekil 3.6'da çeşitli karbon allotropları görülmektedir (Dalkılıç, 2014). Karbon esaslı malzemeler polimerizasyon, sol-jel yöntemi ve ısıtma işlemi gibi farklı işlemlere tabi tutularak üretilmektedir (Ahmed vd., 2020).



Şekil 3. 6. Karbonun allotropları, a) elmas b) grafit c) altıgen elmas; d-f) fullerener (C60, C540, C70); g) amorf karbon; h) karbon nanotüp (Dalkılıç, 2014)

CO₂ adsorpsiyon malzemelerinin sadece CO₂ tutma özelliği önemli değildir. Aynı zamanda oldukça esnek ve mekanik olarak yeterince güçlü olması gereken malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda, çeşitli karbon katkılı polimerlerden oluşan kompozit malzemeler, CO₂ tutma için geliştirilebilmektedir. Ek olarak, bu tür kompozit malzemelerin CO₂ seçiciliğini ve adsorpsiyonunu arttırmak için çeşitli fonksiyonel gruplar da kullanılmaktadır (Zainab vd., 2017). Karbon nanotüplerin (CNT), geniş bir yüzey alanına sahip olan içi boş ve katmanlı yapılar nedeniyle organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları bilinmektedir. CNT'leri kimyasal olarak aktif hale getirmek için yüzey aktif maddesi eklenmesi, CO₂ adsorplanması potansiyellerini artırabilmektedir. Bir yüzey aktif maddenin bir CNT yüzeyine aşılması CNT'nin adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Lee ve Park (2015) çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) üzerine polietileniminin emprenye edilmesiyle CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin %200 oranında arttığını göstermişlerdir.

Zohdi ve arkadaşları (2019) yaptıkları çalışmada aminle modifiye edilmiş

MWCNT'leri CO₂ adsorpsiyon kapasitesi ve seçiciliğini araştırmak için kullanmışlardır. Bu çalışmada, Lewis baz özelliklerinden dolayı amin fonksiyonel gruplarının MWCNT yüzeyinde bulunmasının CO₂ adsorpsiyonunu artırdığı belirlenmiştir. Bu azot gruplarının CO₂ adsorplama kapasitesini arttırdığını belirlemişlerdir. CO₂ yakalama için ideal malzemelerin yüksek bir spesifik yüzey alanına, gözenekli bir yapıya ve yüzey işlevselliğine sahip olmaları gerekmektedir.



4.KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde; karbonlu malzemeler ve CO₂ adsorpsiyonu, PVA (Polivinil Alkol) ile kompozit malzeme üretimi, karbon nanotüple kompozit malzeme üretimi ve CO₂ adsorpsiyonu çalışmalarının bir özeti verilmiştir.

4.1. Karbonlu Malzemeler ve CO₂ Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar

Cinke vd. (2003) yaptıkları çalışmada saflaştırılmış tek duvarlı karbon nanotüplerin 0-200 °C arasında CO₂ adsorpsiyonunu incelemişlerdir. SWCNT'ler termogravimetrik analize göre ağırlıkça %22 Demir (Fe) içermektedir. Adsorpsiyon izotermeleri için 0, 35, 125 ve 200 °C sıcaklıklarda ölçümler yapılmıştır. Tek duvarlı karbon nanotüplerin aktif karbona göre iki kat daha fazla CO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır. Bunun sera gazı tespiti ve biyolojik iyileştirme için potansiyel bir çözüm olarak görüldüğü belirtilmiştir.

Lu vd. (2008) yaptıkları çalışmada karbon nanotüpleri, granül aktif karbon (GAC) ve zeolitleri, 3-aminopropiltiletoksisilan (APTS) ile modifiye etmişlerdir. Bu modifiye edilmiş malzemeler CO₂ adsorbanı olarak kullanılmıştır. CO₂ konsantrasyonu bir GC-TCD cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorbanların yapı bilgisi ise Raman spektrometresi ile değerlendirilmiştir. Aynı koşullar altında, en yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesine modifiye edilmiş CNT'lerin sahip olduğu, ardından modifiye edilmiş zeolitlerin ve daha sonrasında modifiye edilmiş granül aktif karbonun sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. APTS ile modifiye edilmiş CNT'ler, literatürde bildirilen birçok modifiye karbon ve silika adsorban tipine kıyasla iyi bir CO₂ adsorpsiyon performansı sergilemiştir. Bu, APTS tarafından modifiye edilmiş CNT'lerin CO₂ adsorbanları olarak veriminin yüksek olduğunu ve gaz akışlarından CO₂ elde etmek için potansiyel uygulamalara sahip olduklarını göstermiştir.

Maroto-Valer vd. (2008) yaptıkları çalışmada yüksek mikro gözenekliliğe sahip antrasiti aktifleştirerek aktif karbon üretmişler ve bu ürettikleri aktif karbon ile CO₂ adsorpsiyonu deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Bu CO₂ adsorpsiyon deneylerinde aktifleştirilmiş antrasitin fiziksel özelliklerine, aktivasyon koşullarının ve aktif karbona

uygulanan yüzey modifikasyonun adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Aktivasyon süresinde ve sıcaklığındaki artışla birlikte yüzey alanında ve hacimde düşüş meydana gelmiş, 890 °C sıcaklıkta ve 2 saat aktivasyon koşulunda maksimum yüzey alanı (1071 m²/g) ve gözenek hacmi (0.588 mL/g) elde edilmiştir. Yüzey alanı ve adsorplanan miktar arasında lineer bir ilişkinin olmadığı belirlenmiş ve bunun sebebi olarak da sadece belirli çaptaki gözeneklerin adsorpsiyonda etkili olduğu tespit edilmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon değerlerinde düşüş olduğu görülmüştür ve bunun beklenen bir sonuç olduğu vurgulanmıştır. Özellikle düşük sıcaklıkta (650 °C) amonyak (NH₃) ile modifiye edilen aktif karbonun yüzey alanında artış meydana geldiği, polietilenimin (PEI) ise gözenekleri tıkaması ve yüzeyi kaplaması sebebiyle yüzey alanında keskin düşüslere sebebiyet verdiği gözlenmiştir. Ancak, her iki modifikasyon sonucu, alkali azot yüzey gruplarından oluştuğundan CO₂ adsorpsiyon miktarlarının arttığı tespit edilmiştir.

Thote vd. (2010) soya fasulyesinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle çinko klorür ve sonrasında fiziksel aktivasyonla CO₂ kullanarak azot grupları açısından zenginleştirilmiş aktif karbon üretmişlerdir. Bu karbonun adsorpsiyon kapasitesi ile ticari aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini karşılaştırmışlardır. Azot grupları açısından zenginleştirilmiş karbonun yüzey alanı 811 m²/g, ticari aktif karbonun ise 920 m²/g olarak belirlenmiştir. 120 °C’de, hacimce %15 CO₂ içeren gaz karışımı ile CO₂ adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları değerlendirildiğinde, azot grupları açısından zenginleştirilmiş karbonun adsorpsiyon veriminin, ticari aktif karbonunkinden 3 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir. Yüzey alanları birbirine yakın olmasına rağmen adsorpsiyon miktarında meydana gelen bu artışın sebebi farklı özellikteki azot gruplarının varlığıyla açıklanmıştır. FT-IR cihazı ile analiz sonuçları incelendiğinde; amin ve amid formlarında azot grupları tespit edilmiş ve bu azot gruplarının CO₂’i adsorplama kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir.

Beton (2011) yaptığı çalışmada zeytin çekirdeğinden aktif karbon (AC) üretmiştir. Ürettikleri aktif karbonlarda CO₂ adsorpsiyonunda etkili olacağı düşünülen bazik karakterli yüzey gruplarının oluşturulması amaçlanmıştır. Nitrik asit (HNO₃) ile reflux, demir, bakır ve vanadyum metallerinin ilave edilmesi gibi değişik modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon numunelerinin CO₂ adsorpsiyonu farklı sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilmiş ve en uygun adsorpsiyon koşulu

belirlenmiştir. Modifikasyon işlemlerinin CO₂ adsorpsiyonuna etkilerinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında ve değişik basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verileri incelendiğinde; adsorpsiyon sıcaklığının, basıncın ve yapılan modifikasyon işlemlerinin (ısıtma işlemi, nitrik asit ile reflux, metal ilavesi) aktif karbon ile CO₂ adsorpsiyonunda önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. CO₂ adsorpsiyonuna etki eden en önemli etkenlerden biri olan adsorpsiyon sıcaklığı arttıkça, aktif karbonun CO₂ adsorpsiyon miktarı azalmıştır. CO₂ adsorpsiyonunda eklenen metallerin en uygun ekleme miktarlarının vanadyum için %4, bakır ve demir içinse %2 olduğu gözlemlenmiştir. Farklı aktivasyon koşullarında üretilmiş ve metal ilavesi yapılmış aktif karbon numunelerinin CO₂ adsorplama kapasiteleri 27,89-47,414 mg CO₂/g AC aralığında bulunmuştur.

Su vd. (2014) tarafından TVSA (Çift kolonlu sıcaklık/vakum salınımlı adsorpsiyon) yoluyla amin içerikli (APTS) karbon nanotüpler ile CO₂ adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinin çoğu, dolu yataklı reaktörlerde birkaç milimetre büyüklüğünde granüller ile gerçekleşmiştir. Bu dolgu yatak kolonları önemli bir kütle transfer direncine, daha düşük verimliliğe, daha düşük geri kazanıma, daha yüksek enerji gereksinimine, ayrıca gazın bozulmasına sahiptir. Yapısal adsorbanlar, dolgu yatak adsorpsiyon işlemlerinin oluşturduğu dezavantajları aşabilmektedir. Bu çalışmada 25° C'de, CO₂ adsorplama kapasitesinde artış gözlemlenmiştir. TVSA sisteminin CNT ile CO₂ adsorpsiyonu için umut verici bir yöntem olduğu ortaya çıkmıştır.

Lee vd. (2015) CNT'nin polietilenaminle modifikasyonu ve CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada CO₂ adsorpsiyonu için çeşitli PEI oranları ile MWCNT modifiye edilmiştir. Oluşan malzemelerin yüzey özellikleri ve morfolojisi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelenmiştir. CO₂ adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri, fosil yakıtlı enerji santrallerindeki baca gazı bileşimine benzetmek amacıyla %15 CO₂/%85 N₂ oranında, termogravimetrik analiz yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş MWCNT'lerin yüzeydeki kimyasal özellikleri FT-IR ile incelenmiştir. Numunelerin spesifik yüzey alanı ve gözenek yapısı 77 K'da N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri ile analiz edilmiştir. CO₂ adsorpsiyon kapasitesi, PEI yüklemesinin 4,5 g'a kadar artırılmasıyla artmıştır. Bununla birlikte, 4,5 g PEI yüklemesinden fazla ekleme yapıldığında, adsorpsiyon kapasitesinde azalma

görülmüştür. Saf MWCNT 298 K ve 1 bar'da CO₂ adsorpsiyon kapasitesi miktarı 27 mg/g iken, artan PEI miktarı ile bu değerin arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle MWCNT/PEI-4,5'te, 94 mg/g CO₂ adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. MWCNT / PEI-4,5 amin grupları ve CO₂ arasındaki asit-baz etkileşimi nedeniyle en yüksek CO₂ adsorpsiyonu değerini sergilemiştir. 10 döngü boyunca MWCNT/PEI-4,5 için rejenerasyon deneyleri sonucunun stabil olduğu görülmüştür. Bu sonuca göre MWCNT'lerin yüzeyine amin gruplarının modifiye edilmesi, CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermiştir. PEI ile modifiye edilen MWCNT'lerde, baca gazı koşulları altında yüksek adsorpsiyon ve rejenerasyon özellikleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında modifiye edilmiş adsorbanın, enerji santrallerinde yanma sonrasında kullanılabilmesi için uygun olduğu görülmüştür.

Nguyen vd. (2017) yaptıkları çalışmada, SWCNT üzerinde geçiş metali (Fe, Co veya Ni) içeren katalitik sistemlerde CO₂'in adsorpsiyonu hakkında teorik bir çalışma yapmışlardır. Karbon substratlarının yüzeyindeki metal varlığının, özellikle de CO₂'in molekülleriyle etkileşimini büyük ölçüde artırdığını gözlemlemişlerdir. CO₂'in metan, metanol gibi ürünlere dönüşümü, karbon destekli metal katalizörler kullanılarak deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara bakıldığında nikel içeren katalizörlü CNT'lerin diğerlerine göre en etkili CO₂ adsorbanı olduğu bulunmuştur.

Chiang ve Juang (2017) tarafından farklı özelliklere sahip karbonlu yapıların CO₂ adsorpsiyon performansı ve karbonlu malzemeler hakkında son gelişmeler gözden geçirilmiştir. Adsorpsiyonun, düşük enerji gereksinimi, maliyet avantajı, geniş sıcaklık ve basınç aralığında uygulama kolaylığı nedeniyle CO₂ adsorpsiyonu için uygun maliyetli seçeneklerden birisi olduğu görülmüştür. Bazı adsorbanlar yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesi sergilemelerine rağmen, su buharından dolayı adsorpsiyonun kapasitesi düşüktür ve bu durum önemli bir konudur. Çünkü su buharları genellikle baca gazı akışlarında bulunmaktadır. Aktif karbonlar CO₂ tutmaya uygun adsorban olarak önerilmektedir: nem giderimi gerektirmezler, ortam basınçlarında yüksek CO₂ kapasitesi sunarlar ve yeniden üretilmesi kolaydır. Aktif karbonların metal oksitlerle emprenye edilmesinin, yüzey kimyalarını ve yanma sonrası karbon tutma için adsorpsiyon kapasitelerini arttırdığı bulunmuştur. Yaptıkları araştırmalar sonucu, CO₂ adsorbanların tasarımında gözenek boyutunun önemli bir parametre olduğu ortaya çıkmıştır.

Ahmed vd. (2019) yaptıkları çalışmada biyokütleden aktif karbon üretmişler ve ürettikleri aktif karbon ile karbondioksit adsorpsiyonu gerçekleştirmişlerdir. Aktif karbon (AC) üretimi için kullanılan mevcut yöntemlerin genellikle enerjisi yoğundur ve önemli miktarda kimyasal atık üretmektedir. Bu nedenle, temiz AC üretiminde, toplam üretim maliyetini azaltmak ve çevre üzerindeki olumsuz etkiyi sınırlandırmak önemlidir. Bu çalışmanın temel amacı, düşük kimyasal tüketimi olan biyokütleden AC üretim yöntemini geliştirmektir. AC üretiminde kimyasal kullanımları azaltmak için de üretimden önce piroliz yapmışlardır. Yapılan deneylerin sonucunda üretilen aktif karbon, ticari aktif karbona göre daha yüksek CO₂ adsorpsiyon performansı göstermiştir.

4.2. PVA (Polivinil Alkol) ile Kompozit Malzeme Üretimi ile İlgili Çalışmalar

Hasan vd. (2013) yaptıkları çalışmada PVA/CNT kompozit malzemesi oluşturmuşlardır. Kompozit malzeme oluştururken yüzey aktif madde olarak akasya kauçuğu kullanılmıştır. Kompozitdeki CNT içeriği ağırlıkça %5-10 arasında değişiklik göstermiştir. PVA/CNT kompozitlerin termal özellikleri Termo Gravimetrik/Diferansiyel Termal Analizör (TG/DTA) ve Termo Mekanik Analizör (TMA) ile incelenmiştir. TG/DTA analiz sonuçlarına bakıldığında, kompozitlerde CNT'nin daha yüksek yüzdesine sahip olan kompozitin, yüksek termal kararlılığının olduğu görülmüştür. Termal özelliklere bakıldığında en yüksek performans, %10 CNT takviyeli PVA kompozitinde bulunmuştur.

Mahdavinia vd. (2014) yaptıkları çalışmada sulu çözeltideki boyanın uzaklaştırılması için manyetik nanokompozit hidrojeller oluşturulmuşlardır. Bu nanokompozit hidrojeller, kappa-karragenan, PVA ve Fe₃O₄ katılmasıyla sentezlenmiştir. Manyetik nanokompozit hidrojellerin yapısı SEM, TEM, VSM (titreşimli numune manyetometresi), TGA ve XRD cihazları ile analiz edilerek karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklığın, temas süresinin, iyon gücünün, başlangıçtaki boya çözeltisinin pH'ı ve başlangıçtaki boya konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Hidrojellerin adsorpsiyon kapasitesi, boya çözeltisinin iyon kuvvetinin artırılmasıyla azalmıştır. Sonuçlara bakıldığında, manyetik parçacıkların katılmasıyla boyanın adsorplama kapasitesinde azalma görülmüştür. Kappa-karragenan

oranının arttırılmasıyla da, adsorpsiyon kapasitesinin verimliliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Denge adsorpsiyon verileri doğrusal olmayan Langmuir ve Freundlich modelleri ile analiz edilmiştir.

Liv d. (2015)'nin yaptıkları çalışmada katılaştırma yöntemi ile polivinil alkol (PVA), kitosan (CS) ve grafen oksitten (GO) oluşan yeni bir biyo-adsorban yani kompozit hidrojel boncuklar elde edilmiştir. Sulu çözeltilerden Cu (II)'nin uzaklaştırılması için yeni bir PVA/CS/GO kompozit hidrojel boncuk adsorbanları geliştirilmiştir. PVA/CS/GO hidrojel küreciklerinin mikromorfolojisi ve termal kararlılığı SEM ve TGA ile karakterize edilmiştir. Cu (II)'nin PVA/CS/GO hidrojel taneciklerine adsorpsiyonunu, pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorpsiyon süresine göre incelemişlerdir. PVA/CS/GO hidrojel küreciklerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, 30°C'de Cu (II) için PVA/CS hidrojelinden de çok daha yüksek olan 162 mgg⁻¹ olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmalarda, adsorpsiyonun endotermik bir süreç olduğu görülmüştür. Ayrıca, adsorbanların desorpsiyon etkinliği ve tekrar kullanılabilirliği için altı tane ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü uygulanmıştır. Bu çalışmalara dayanarak, PVA/CS/GO hidrojel küreciklerinin pratik uygulamada atık sudan ağır metallerin uzaklaştırılması için çevre dostu, verimli ve tekrar kullanılabilir adsorban olacağı görülmüştür.

Abdeen vd. (2015) yaptıkları çalışmada PVA/CS (polivinil alkol/ kitosan)'ın sulu çözeltisindeki Mn (II) iyonunun adsorban kapasitesine bakılmıştır. Bilyeli öğütme yöntemiyle PVA/CS nanopartikülleri hazırlanmıştır. Çözeltinin pH, adsorban dozu, adsorban konsantrasyonu ve temas süresinin Mn(II)'nin adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. PVA/CS, XRD, FT-IR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında çapraz bağlayıcı kullanmadan ve basit bir yöntem olan bilyeli öğütme yöntemiyle de PVA/CS oluşturulabileceği gösterilmiştir. Termodinamik çalışmada, Mn (II) iyonunun PVA/CS'ye adsorpsiyonunun endotermik olduğu görülmüştür. Ayrıca, PVA/CS ikili karışımının, sulu çözeltideki Mn (II) iyonunun uzaklaştırılması için iyi bir adsorban olduğu belirtilmiştir.

Dolgormaa vd. (2018) yaptıkları çalışmada süper paramanyetik demir oksit nanoparçacıklarını (SPION'lar), PVA ve jelatin ile modifiye etmişlerdir. Bu modifiye edilen Jel/PVA nanoparçacıklar Cu (II) ve Zn (II)'nin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Bakır ve çinkonun uzaklaştırılması elektrokaplama, boya, pigmentler, ahşap, metal

kaplama vb. sektörler için çok önemlidir. Cu (II) ve Zn (II) 'nin SPIONs/jel ve SPIONs/jel/PVA materyallerinin adsorpsiyonu için, pH, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi açısından çalışmalar yapılmıştır. Sulu çözeltinin pH değerinin artmasıyla, her iki adsorban üzerindeki Cu (II) ve Zn (II) için adsorpsiyon kapasite değerleri artmıştır. Adsorpsiyon izotermi modellerinden Langmuir, Freundlich ve Sips modelleri için 60 dakika boyunca optimum pH 5,2'de deneyler gerçekleştirilmiştir. SPIONs/jel Cu (II) ve Zn (II) için maksimum 47,594 mg/g ve 40,559 mg/g adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir; SPIONs/jel/PVA sırasıyla 56,051 mg/g ve 40,865 mg/g adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir.

Köysüren vd. (2018) titanium dioksit (TiO_2) ve karbon nanotüp (CNT) nanopartikülleri içeren polivinil alkol (PVA) nanolifleri, elektroegirme yöntemi ile hazırlamışlardır. TiO_2 ve CNT katkısı ile daha ince ve daha düzgün PVA fiberleri elde edilmiştir. Kompozit nanoliflerin UV radyasyonu altındaki katı faz fotokatalitik bozunma özelliğini, ağırlık kaybı ölçümleri ile incelemişlerdir ve saf PVA nanoliflerin fotokatalitik özelliği ile karşılaştırmışlardır. FT-IR spektroskopisi, SEM, TGA analizleri ve ağırlık kaybı ölçümleri kullanılarak hazırlanan kompozit nanolifler karakterize edilmiştir. FT-IR spektroskopisi ve termogravimetrik analizleri kullanılarak, PVA nanolif ve CNT nanopartiküllerinin yapısına TiO_2 'in katıldığı tespit edilmiştir. SEM analizine göre ise, TiO_2 ve PVA katkısı ile CNT nanoliflerin çaplarında incelmeye eğilimi görülmüştür. Ayrıca, PVA nanolifler ile kompozit nanoliflerin karşılaştırıldığında, kompozit nanoliflerin UV radyasyonu altındaki katı-faz fotokatalitik bozunma veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür.

4.3. Karbon Nanotüple Kompozit Malzeme Üretimi ve CO_2 Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar

Shawky vd. (2011) yaptıkları çalışmada Mısır'daki atıksulardan Hg (II) giderimi için kitosan/ karbon nanotüp kompozit boncuklarını elde etmişlerdir. CS/CNT kompozit boncukların hazırlanması için korumalı çapraz bağlama yöntemi kullanılmıştır. Korumalı çapraz bağlama tekniği ile hazırlanan kompozitin, normal çapraz bağlama ile hazırlanan kompozite göre 2,5 kat daha fazla Hg (II) giderimi yaptığı görülmüştür.

Yaptıkları çalışmada kitosan/karbon nanotüp boncuklarının su arıtımında maliyet açısından verimli bir sorbent olacağı görülmüştür. Karbon nanotüplerin, geniş bir yüzey alanına sahip olan içi boş ve katmanlı yapıları nedeniyle organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları da kanıtlanmıştır.

Qasem vd. (2017) yaptıkları çalışmada karbon nanotüplerle zeolit 13X'in birleştirilmesiyle oluşan malzemenin adsorpsiyon kapasitesindeki değişimini deneysel olarak incelemişlerdir. Adsorbanın termal özelliklerini geliştirmeyi amaçlayarak, küçük miktarlarda karbon nanotüplerin (ağırlıkça%1,5'ten az) fiziksel karışımının etkisini araştırmayı ve karbon dioksit adsorpsiyon kapasitesini artırmayı hedeflemişlerdir. 13X'e farklı miktarlarda CNT (ağırlıkça%0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1.5) ilave edilerek altı numune yapılmış ve 13X, XC1, XC2, XC3, XC4 ve XC5 olarak adlandırılmış ve numuneler XRD ile karakterize edilmiştir. XRD modellerine bakıldığında adsorbanlara daha az miktarda CNT ilave edildiğinden, tüm numunelerin saf 13X ile hemen hemen aynı piklere sahip olduğu görülmüştür. Karbon dioksit adsorpsiyon kapasitesindeki artışın sebebinin 13X'e CNT ilave edildikten sonra, 13X'in termal iletkenliğinin geliştirilmesinden kaynaklandığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi değerlerine bakıldığında XC2'nin optimum değer olarak %22,6 ve ardından XC3'te yaklaşık %21,6'ya sahip olduğu görülmüştür. Karbondioksit ayrılmasındaki kırılma noktalarındaki artış en yüksek XC3'te yaklaşık %25,3 olarak görülmüştür. Sonuç olarak, XC3'ün elde edilen optimal değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. XC3'ün CO₂ ve N₂ adsorpsiyon miktarlarının 13X'e yakın olduğu bulunurken, diğer numunelerde daha düşük adsorpsiyon miktarları bulunmuştur. Bu nedenden dolayı 13X ve XC3'e uygulanan tüm basınç değerlerinde en iyi adsorpsiyon denge değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

Osler vd. (2017) yaptıkları çalışmada çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) yüzeyine kitosan emprenye edilerek kompozit bir malzeme üretilmiştir. CNT, saf kitosan ve kitosan/MWCNT'lerde bulunan fonksiyonel grupları kontrol etmek için FT-IR kullanılmıştır. Kitosarla emprenye edilen MWCNT'nin, CO₂ adsorpsiyon performansını incelemek için termogravimetrik analiz kullanmışlardır. MWCNT'lerin CO₂ adsorpsiyon kapasitelerinin, kitosan emprenye edilmesiyle %650 oranında arttığı tespit edilmiştir. Böylelikle kitosanın, CNT'lerin CO₂ adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı

görülmüştür.

Yaumi vd. (2017) yaptıkları çalışmada karbondioksit tutucular için kompozit kullanımı ile ilgili derleme bir çalışma yapılmıştır. Kompozitler, CO₂ yakalamak için daha verimli teknolojilere ve uygun maliyetli malzemeler geliştirmeye yardımcı olabilmektedir. Uygun maliyetli kompozit malzemelerin geliştirilmesi için bu malzemelerin rejenerasyon enerjisinin çok önemli olduğu görülmüştür. Yaptıkları derleme çalışmasında, katı sorbentlerin kullanarak karbondioksit tutucular için yeni malzemeleri incelemişlerdir. Kullanım kolaylığı, uzun süreli stabilite, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve seçicilik, düşük rejenerasyon enerjisi ve nispeten düşük maliyetli olmaları nedeniyle CO₂ adsorpsiyonu için katı sorbentler bu özelliklerinden dolayı incelenmiştir. Bu kompozit adsorbanların yüzey alanı, gözenek karakteristiği, adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek sıcaklıkta stabilite gibi özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Çalışmada oluşturulmuş kompozitlerin yüzey alanı, mikro gözeneklilik ve CO₂ tutulması için yüksek adsorpsiyon kapasitesi açısından yüzeysel özelliklerin önemini ortaya koymuştur. Amin fonksiyonel grubunun kompozit malzemeye dahil edilmesinin, katı maddelerin CO₂ yakalama performansını arttırdığı görülmüştür. Verimli karbondioksit tutucuların geliştirilmesinde, teknolojinin gerçek hayatta uygulanması ve ekonomik değerlendirmesinin çok önemli olduğu vurgulanmıştır. Kompozit malzemelerin fonksiyonel grupların (özellikle azot işlevselliği) dahil edilmesiyle fonksiyonelleştirilmesinin mikro gözenekliliği ve daha sonra CO₂ adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı görülmüştür.

Zainab vd. (2017) yaptıkları çalışmada PA/CNT kompozit malzemesini elde etmişlerdir. Bu oluşturdukları kompozit malzeme ile PEI (Polietilenimin) emprenye edilmiştir. Kompozit malzemenin CO₂ adsorplama performansı TGA ile analiz edilmiştir. CO₂ yakalama performansı üzerindeki sıcaklık etkisini araştırmak için 25, 40 ve 55 ° C sıcaklıklar uygulanmış ve numune ağırlığında bir değişiklik olmayana kadar, 200 mL/dakikalık bir gaz akış hızında saf kuru CO₂ kullanılmıştır. 12 kez adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü için tutarlı bir performans görülmüş ve kompozit malzemelerin yüksek performans kararlılığını kanıtlamışlardır. PA/CNT-PEI kompozit malzemesinin 51 mg.g⁻¹ CO₂ adsorplama kapasitesi olduğu bulunmuştur. Diğer CO₂ adsorbanları ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek bir sonuç verdiği görülmüştür. Kompozit malzemenin yüzey morfolojisini incelemek için alan emisyon taramalı

elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır.

Zhou vd. (2018)'nin yaptıkları çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüpler polietilenimin (PEI) ile kovalent olarak bağlanarak modifiye edilmiştir. Bu çalışmada, PEI ile modifiye edilmiş CNT'nin yüzey kimyası, amin yüklemesi, kimyasal özellikleri ve CO₂ adsorplama verimliliğindeki buhar stabilitesi incelenmiştir. Fiziksel ve kovalent bağlı PEI'nin stabilitesi, hem kuru hem de buhar koşullarında CO₂ adsorplaması ile değerlendirilmiş ve reaksiyonlar 11 tekrarlı gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilen MWCNT'ler çoklu karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilirken, kovalent amid bağları X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. Çoklu doğrusal regresyon ile yapılan analizlerde, yüzey alanının ve toplam fonksiyonel grup sayısının, kovalent PEI'ya katkıda bulunan baskın faktörler olduğu görülmüştür. CO₂ adsorpsiyonu ve malzemenin stabilitesi kuru ve buhar koşullarında değerlendirilmiştir. Buhar koşullarında yeni malzemelerin kuru koşullara göre %14 oranında daha iyi adsorpladığı görülmüştür. CNT-PEI'de PEI yüklemesi ağırlıkça %10'un üzerinde arttıkça, aminlerin etkisinin belirgin hale geldiği ve ağırlıkça %16 PEI yüklemesinde en yüksek CO₂ adsorplama gerçekleştiği gözlemlenmiştir. 70°C'de ağırlıkça %16 PEI yüklemesi ile, malzemenin toplam CO₂ adsorplama miktarı 1,12 mmol.g⁻¹ olmuştur. Sülfürlenmiş CNT/PEI'nin CO₂ adsorplaması buhar koşullarında zayıf stabilite göstermiştir ve ilk tekrardan sonra adsorplama kapasitesi 1,00 mmol g⁻¹'e ve 11. tekrardan sonra 0,30 mmol g⁻¹'e kadar düşmüştür. Bu sonuçlar, nemli koşullar altında yüksek stabilite ve sürdürülebilirliğe sahip amin malzemeleri karbon sentezinin elde edilebileceğini göstermektedir.

Naik vd. (2018) yaptıkları çalışmada karbon nanotüp yüzeyine amin gruplarını dimetil formamid (DMF) kullanarak modifiye etmişlerdir. Daha sonrasında amine edilmiş CNT'ler (ACNT'ler) L-lizin gibi amino asit ile modifiye edilmiştir. Bu modifiye edilen karbon nanotüplerin öncesinde ve sonrasındaki CO₂ depolaması hakkında bir çalışma yapmışlardır. Modifiye edilmiş karbon nanotüpler, saf CNT'lere göre daha yüksek CO₂ depolama kapasitesi göstermiştir. Azot adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili yaptıkları çalışmada da aynı sonuca varmışlardır. CO₂ ile amino grubunun etkileşimleri, CNT'nin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde etmesine yardımcı olmuştur. Saf CNT'nin karbondioksit adsorpsiyon kapasitesi belirli bir basınçta 150 cm³/g olarak bulunmuştur ve bu adsorpsiyon kapasitesinin, CNT'nin amid ve lizin ile modifiye

edildikten sonra önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. ACNT – NH₂ numunesinin CO₂ depolama kapasitesi benzer koşullarda 178 cm³/g'a yükselmiştir. Lizin ile modifiye edilmiş ACNT – NH₂, modifiye edilmemiş ACNT – NH₂ numunelerinden çok daha fazla CO₂ depolama miktarı bulunmuştur. ACNT – NH₂ – Lys tarafından adsorbe edilen toplam CO₂ kapasitesinin, benzer koşullarla 250 cm³/g olduğu bulunmuştur. Modifiye CNT numuneleri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, kızılötesi spektroskopisi ve X-ışını kırınım teknikleri ile analiz edilmiştir. Ayrıca, bu sorbent H₂S ve SO₂ gibi gazları yakalamak için de kullanılabilir.

Ghosh ve Ramaprabhu (2019) yaptıkları çalışmada geçiş metallerini içeren azot katkılı karbon nanotüplerin (M@NCNTs) oluşturulması ve CO₂ adsorplama kapasitelerinin araştırılmasını amaçlamışlardır. Melamin ve metal klorür tuzları kullanılarak basit bir maliyetle, tek aşamalı termal ayrışma tekniği kullanılarak M@NCNTs'ler oluşturulmuştur. Oluşturulan nanoparçacıkların yapıları, yüzey morfolojisi ve bileşimi farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Tüm karakterizasyon çalışmalarının sonucunda metal nanoparçacıkların karbon nanotüplerin içinde başarılı bir şekilde olduğu ispatlanmıştır. NCNT'lerin içindeki metal (M=Fe/Co/Ni) nanoparçacık mekanizması, pirolizin farklı aşamalarında XRD ve Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM) analizi ile araştırılmıştır. Yüksek basınç (≤ 20 bar) ve düşük basınç (≤ 1 bar) CO₂ adsorpsiyon kapasitelerinde M@NCNT'lerin, saf MWCNT'ler ve NCNT'lere kıyasla çok daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri gösterdiği ortaya çıkmıştır. Sonuçlara bakıldığında hem yüksek hem de düşük basınçlı adsorpsiyon çalışmaları için Fe/Fe₃C@NCNTs>Co@NCNTs>Ni@NCNTs sıralamasında adsorpsiyon kapasiteleri eğilimleri görülmüştür.

Zohdi vd. (2019) yaptıkları çalışmada içi boş silika küresel parçacıklar (HSSP) ile amin grupları içeren çok duvarlı karbon nanotüplerle, NH₂-CNT/ HSSP kompozit malzemesi üretilmiştir. Bu kompozit malzeme ve HSSP ile CO₂, CH₄ ve N₂'nin adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Volumetrik tekniğinde 298–348K sıcaklık aralığında ve 20 bar'a kadar basınçlarla deneyler yapılmıştır. NH₂-CNT/ HSSP kompozit malzemesi XRD, FT-IR, SEM, TEM ve TGA ile incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında, NH₂-CNT/HSSP nanokompozitlerinin, HSSP'nin gaz adsorpsiyon performansına kıyasla daha yüksek verilere sahip olduğu görülmüştür.

Keller vd. (2019) yaptıkları çalışmada karbon nanotüpler ve silika parçacıklarından oluşan içi boş elyaflar üretmişlerdir. Bu üretilen malzeme PEI ile emprenye edilmiştir. Polimerik aminler, çok düşük kısmi basınçlarda bile yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri göstermiştir. PEI emprenye edilmesinden sonra içi boş elyafların kabuk taraflarına neoprenden oluşan bir gastight tabakası kaplanmıştır. Bu işlemle karbon dioksit adsorpsiyon kapasitesi artırılmış, sıcaklık kontrollü bir modülün uygulanmasına izin verilmiştir. Silika içeriğinin ağırlıkça %70 arttırılmasıyla, CO₂ adsorplama kapasitesi 1,1mmol.g⁻¹ yükselmiştir. PEI içeriği %5'ten %20'ye çıkarıldığında etki daha belirginleşmiş ve ayrıca CO₂ adsorplama kapasitesi 1.92mmol.g⁻¹'e yükselmiştir.

Rahimi vd. (2019)'nin yaptıkları çalışmada MWCNT'ler iki aşamada modifiye edilmiştir. Birinci aşamada H₂SO₄/HN0₃ karışımı kullanılarak, ikinci aşamada 1,3-diaminopropan (DAP) ile modifiye işlemi yapılmıştır. İkinci aşamada 1,3-diaminopropan çözeltisini MWCNT'lerin CO₂ adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek için kullanmışlardır. Ham ve modifiye karbon nanotüplerin özellikleri ve karakteristikleri, FTIR, SEM, TGA, XRD yöntemleri ile analiz edilmiştir. Karbondioksit adsorplama kapasitelerine bakıldığında ham MWCNT için 48,49mg.g⁻¹, MWCNT/DAP için ise 92,71mg.g⁻¹ elde edilmiştir. Bununla birlikte, adsorpsiyon deneylerinin sonuçlarında, MWCNT-DAP'ın tüm sıcaklıklarda ve basınçlarda ham MWCNT'lere kıyasla daha yüksek karbondioksit adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca amin gruplarının CO₂ molekülleri ile yüksek reaktivitesi gözlenmiştir. Ek olarak, artan sıcaklıkla birlikte hem MWCNT hem de MWCNT-DAP adsorbanlarının adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır.

5. MATERYAL VE METOD

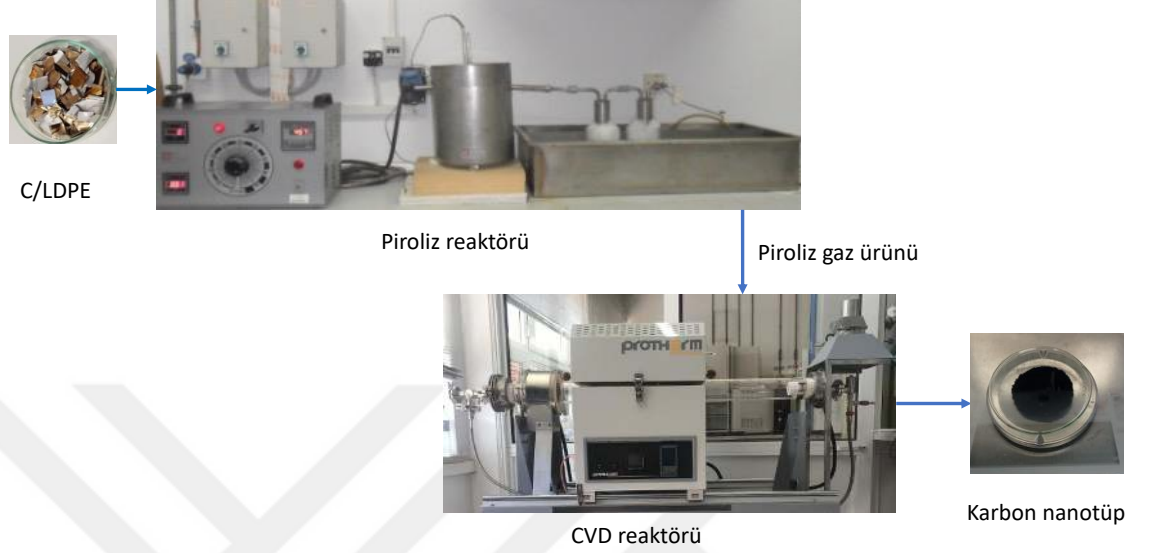
Bu tezde, atıktan üretilen karbon nanotüplerin (CNT), ticari CNT'lerin, CNT/PVA ve CNT/EDTA'nın karbondioksit tutucu olarak kullanım potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmış ve metodoloji adsorban malzeme üretimi, kompozit malzeme üretimi ve adsorpsiyon çalışmaları olmak üzere üç aşama şeklinde kurgulanmıştır.

5.1. Adsorban Malzeme Üretimi

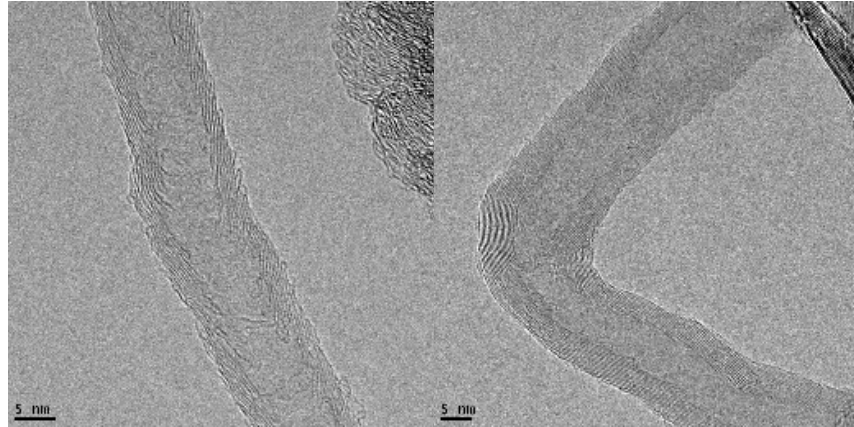
Bu çalışmada temel adsorban malzeme olarak ticari CNT ve atıktan üretilen CNT kullanılmıştır. Ticari CNT Nanografi firmasından temin edilmiş olup, >%95 saflıkta ve 30-50 nm dış çapında çok duvarlı karbon nanotüptür (Lot no: NG01MW0501). Atıktan üretilen CNT ise, TÜBİTAK 1001 destek programı kapsamında 2021'de tamamlanan 117Y041 nolu projede gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında elde edilmiştir (Şekil 5.1). Bu projede hammadde olarak atık kompozit düşük yoğunluklu polietilen (C/LDPE) kullanılmıştır. Önce, söz konusu atığın yoğun bir şekilde piroliz çalışmaları gerçekleştirilmiş ve gaz ürün verimi ve bileşimi açısından en uygun piroliz çalışma koşulları 20 °C/dk ısıtma hızı ve 600 °C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda gerçekleştirilen kompozit C/LDPE atıklarının pirolizinden elde edilen gaz ürün bileşimi %12,33 metan, %9,82 etan, %19,41 etilen, %25,39 karbon monoksit, %31,03 karbondioksit ve %2,03 hidrojen şeklindedir.

Bu tezde de CNT üretimi aşamasında karbon kaynağı olarak, C/LDPE atığının pirolizinden elde edilen gaz ürün bileşimine göre hazırlatılan ticari karışım gazı kullanılmıştır. Sistemde taşıyıcı gaz olarak N₂ gazı kullanılmış olup, ekstra H₂ beslemesi yapılmamıştır. Alümina kroze üzerine yerleştirilen 0,1 g Ni katalizörü CNT üretimi için kuvars tüp reaktöre yerleştirilmiş ve 0,2 L/dk akış hızında beslenen N₂ gazı ile sistem 700 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Ni katalizörlüğünde 700°C'de elde edilen ürüne ait ESTÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nden alınan TEM görüntüsü Şekil 5.2'de görülmektedir. Dış çapların 11-32 nm ve duvar sayısının 6-19 aralığında olduğu CNT'nin çok duvarlı CNT yapısında olduğuna karar verilmiştir. CNT ile kompozit malzeme üretimi öncesinde Ni katalizörün uzaklaştırılması için saflaştırma işlemi

yapılmıştır. Ürünler, 5M nitrik asit çözeltisinde 24 saat bekletilerek 0,2µm por çaplı PC membrandan vakum filtre yöntemiyle süzülerek, distile suyla nötr olana dek yıkanmıştır ve 110°C’de kurutulduktan sonra adsorban olarak kullanılmıştır.



Şekil 5. 1. Atık C/LDPE'den CNT üretim süreci



Şekil 5. 2. Ni katalizörlüğünde 700°C’de elde edilen ürünlere ait TEM görüntüsü

5.2. Kompozit Malzeme Üretimi

5.2.1. CNT/PVA kompozitlerinin üretimi

Yukarıda verilen literatür çalışmaları incelendiğinde, PVA’nın özellikle sulu çözeltilerde adsorpsiyon için kullanıldığı ancak, gaz adsorpsiyonu için denenmediği

görülmektedir. Bu nedenle tezde, PVA ile üretilen kompozit malzemenin gaz adsorpsiyon potansiyeli incelenmiştir. Bu amaçla, hem ticari hem de atıktan üretilen CNT ile malzeme üretilmiştir. Üretim aşaması için Mallakpour ve Rashidimoghadam (2019)'in yaptıkları çalışma referans alınmıştır. PVA çözeltisi hazırlamak için, 100 mL'lik saf suya 3 g PVA ilave edilerek 90°C'de 6 saat karıştırılmıştır. 6 saat sonra, 0,15 gram CNT, hazırlanan PVA çözeltisine eklenmiştir. Oluşturulan çözelti oda sıcaklığında, 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından karıştırılan çözeltiye 1 saat boyunca sonikasyon (Sonics Vibra-Cell VCX-500 Ultrasonic Processor) işlemi uygulanmıştır (Şekil 5.3).



Şekil 5. 3. CNT/PVA Çözeltisine Uygulanan Sonikasyon İşlemi

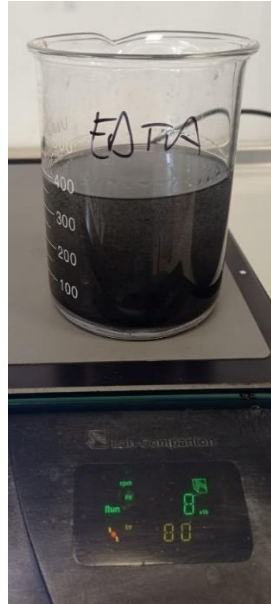
Abdeen (2011) tarafından yapılan çalışmada, PVA'nın gluteraldehit ile en iyi şişme özelliği kazandığı belirlendiğinden, tezde CNT/PVA kompozit malzemesinin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla çapraz bağlama için, 0,133 ml gluteraldehit (PVA'ya göre ağırlıkça %5) ve 10 ml H₂SO₄ ilave edilmiştir. Bu karışım 80 rpm karışma hızında, 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen karışım petri kabına dökülerek, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır (Şekil 5.4). Kuruduktan sonra oluşan malzeme, adsorpsiyon kolonunun çapına (1,5 cm) uygun olacak şekilde hazırlanmıştır. Aynı işlemler atıktan üretilen CNT için de yapılmıştır.



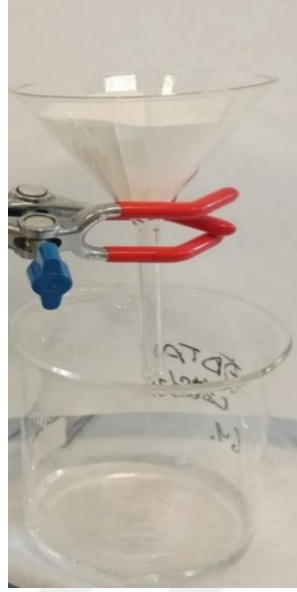
Şekil 5. 4. Üretilen CNT/PVA Kompozit Malzemesi

5.2.2. CNT/ EDTA kompozitlerinin üretimi

Bu aşamada, Nagib vd. (1998) tarafından aminler için kullanılan yöntem EDTA'ya uyarlanmıştır. 1 gram CNT, 100 ml hacimce %10'luk sulu asetik asit çözeltisi içinde çözündürülmüştür. Oluşan çözeltiye, 300 ml metanol eklenmiştir. Çözeltiye 6 gram EDTA anhidrit ilave edilerek, oda sıcaklığında yaklaşık 24 saat karıştırılmıştır (Şekil 5.5). Karıştırıldıktan sonra çözelti, huni yardımıyla filtre kağıdından (MN 640m- ø 125mm) geçirilerek çözelti ile çökelti birbirinden ayrılmıştır (Şekil 5.6).



Şekil 5. 5. CNT/EDTA Çözeltisi



Şekil 5. 6. CNT/EDTA çözeltisinde filtreleme işlemi

Filtrelemeden sonra, çökelti 100 ml etanol ile 12 saat karıştırılmıştır. Karıştırıldıktan sonra tekrar filtreleme işlemi yapılarak oluşturulan çökelti, pH'ı 11 olan 100 ml seyreltik sodyum hidroksit çözeltisi ile 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Tekrar filtreleme işlemi yapılarak oluşan çökelti saf su ile yıkanmıştır. Sonrasında çökelti, 0,1 M hidroklorik asit ile karıştırılmış ve tekrar saf su ile yıkanmıştır. Oluşan çökelti, 100 ml etanol ile karıştırıldıktan sonra, filtreleme işlemi yapılmıştır. Oluşan malzeme oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurutulmuştur. Oluşan kompozit malzemenin ağırlığı 4 gram olarak elde edilmiştir (Şekil 5.7.).



Şekil 5. 7. Üretilen CNT/EDTA malzemesi

5.2.3. Üretilen adsorban malzemelerin karakterizasyonu

Üretilen adsorban malzemelerin karakterizasyonu XRD ile gerçekleştirilmiştir. Karbon nanotüplerin ve üretilen kompozit malzemelerin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen XRD analizi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Rigaku marka Rint 2200 model XRD cihazında (Şekil 5.8.) yapılmıştır. Malzemeler, $2\theta = 5^\circ\text{-}70^\circ$ aralığında 1°C/dk 'da taranmıştır.



Şekil 5. 8.XRD cihazı

5.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu tez kapsamında öncelikle, toplam uzunluğu 20 cm ve iç çapı 1,5 cm olan bir adsorpsiyon kolonu temin edilmiştir (Şekil 5.9). Adsorpsiyon kolonu ayrı ayrı, adsorban madde olarak kullanılacak olan ticari CNT, atıktan üretilmiş CNT, CNT/PVA ve CNT/EDTA ile doldurulmuştur.

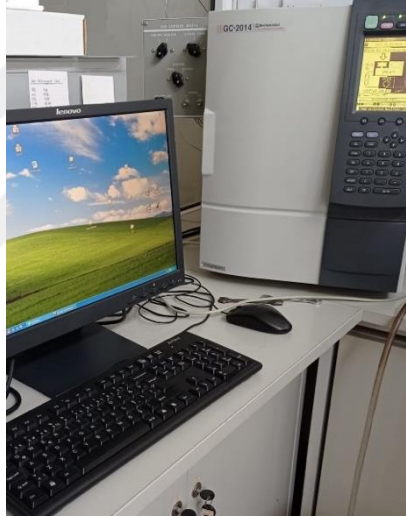


Şekil 5. 9. Adsorpsiyon Kolonu

Daha sonra ticari CNT ve atıktan üretilen CNT için Şekil 5.10’da gösterilmiş olan deney düzeneğinde 0,1 L/dk akış hızında 5 dk süre ile CO₂/N₂ beslemesi yapılmıştır. Kolonun çıkış hattına Tedlar Bag bağlanmış ve torbalar her 30 saniyede bir değiştirilerek toplanan çıkış gazları, Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Araştırma Laboratuvarı’nda aktif olarak gaz analizlerinde kullanılan Termal İletkenlik Dedektörü (TCD) ile donatılmış bir Gaz Kromatografi (GC) cihazı (Şekil 5.11) ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon için kolona 0,1 L/dk akış hızında 10 dk süre ile CO₂/N₂ beslemesi yapılmıştır. Kolunun çıkış hattındaki torbalar ilk 2 dk’da her 30 saniyede bir değiştirilip örnek alınıyor, 2.dk ile 10.dk arasında da dakikada bir değiştirilerek örneklerimiz alınarak toplanan çıkış gazları GC-TCD cihazı ile analiz edilmiştir. Cihazda, 1 µm kalınlıkta Carboxen, 6 m x 3 mm dolgulu kolon, taşıyıcı gaz olarak ise dakikada 30 mL akış hızında helyum kullanılmıştır. Tedlar Bag’lerde toplanan gazlar 1000 µL’lik hacimlerde cihaza verilerek gaz analizleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıç fırın sıcaklığı 43°C seçilmiş ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilmiştir. Daha sonra dakikada 10°C sıcaklık artışı ile 200°C’ye ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika bekletilmiştir. Elde edilen pikler daha önce oluşturulan kalibrasyon grafikleri ile birlikte değerlendirilmiş ve çıkış gazının hacimce % bileşimi belirlenmiştir.



Şekil 5. 10. Deney düzeneği

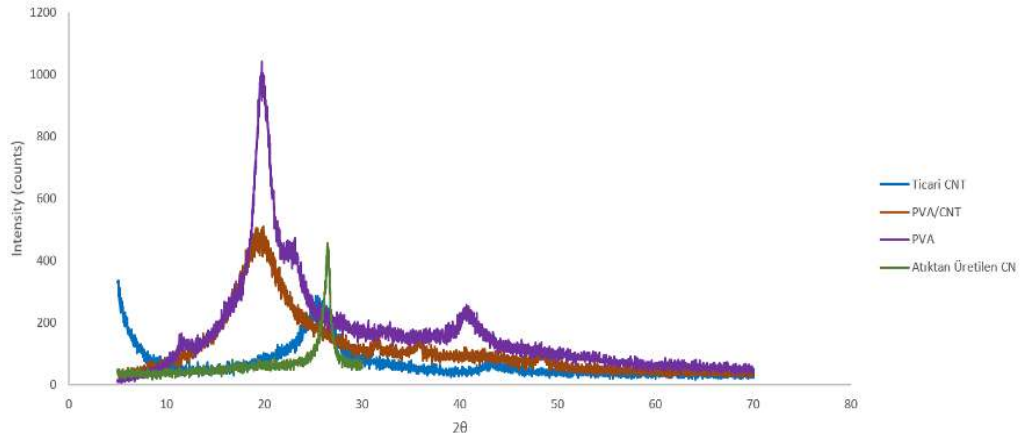


Şekil 5. 11. GC-TCD cihazı

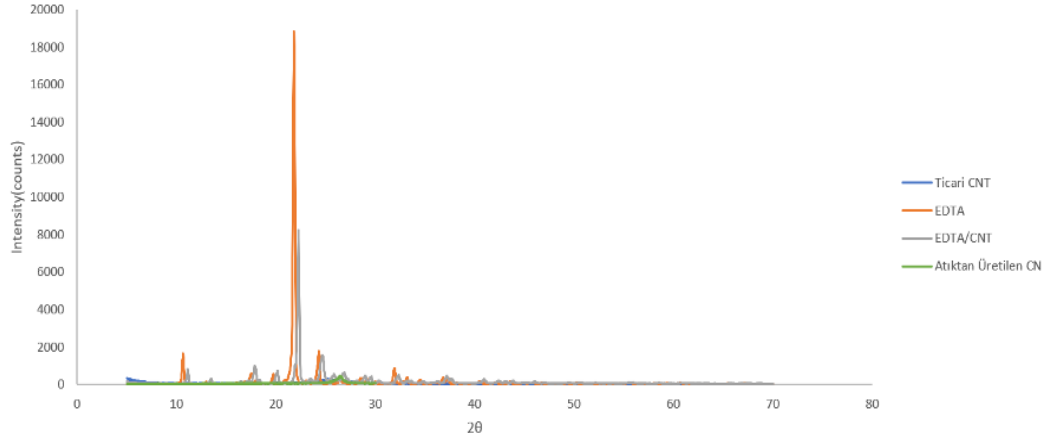
6.BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

6.1.Adsorban Malzemelerin Karakterizasyon Sonuçları

Şekil 6.1 ve 6.2’de, ticari CNT, PVA, EDTA, CNT/PVA ve CNT/EDTA malzemelerinin X-ışını kırınımaları görülmektedir. Saf PVA’nın XRD modeli, yarı kristal yapısını gösteren $19,87^0$, EDTA ise $23,04^0$ ’te pik göstermektedir. Ticari CNT’lerin grafit yapısı 002 ve 100 düzlemlerine karşılık gelen $26,10^0$ ve $43,90^0$ ’de pik göstermiştir. Oluşturulan kompozitlerin XRD desenleri, CNT’lerin kırınım tepelerinin kaybolmasıyla birlikte sadece PVA ($2\theta = 19,87^0$) tek kırınım göstermektedir. Bu durum, PVA kırınım tepe noktasının, CNT’lerin PVA matrisi içinde homojen dağıldığını, aynı zamanda da CNT’lerin kırınım tepe noktaları bölgesiyle örtüştüğü anlamına gelmektedir. Benzer şekilde, saf EDTA’da görülen piklerin, CNT/EDTA için de daha düşük şiddetle mevcut olduğu görülmektedir.



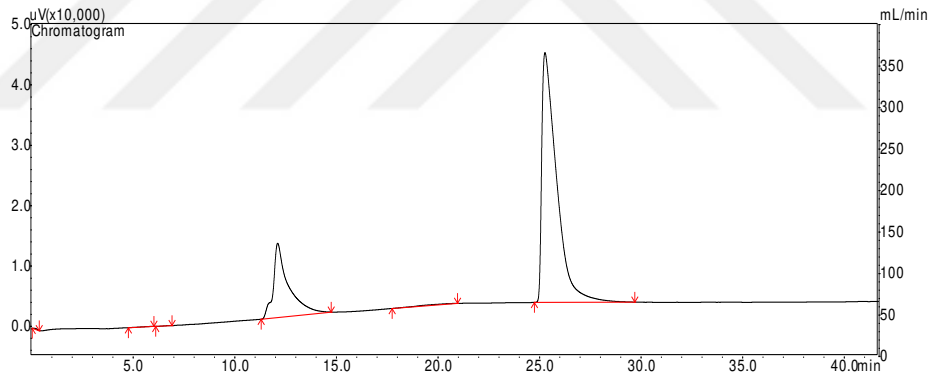
Şekil 6. 1. CNT ve PVA Kompozitlerinin XRD Spektrumu



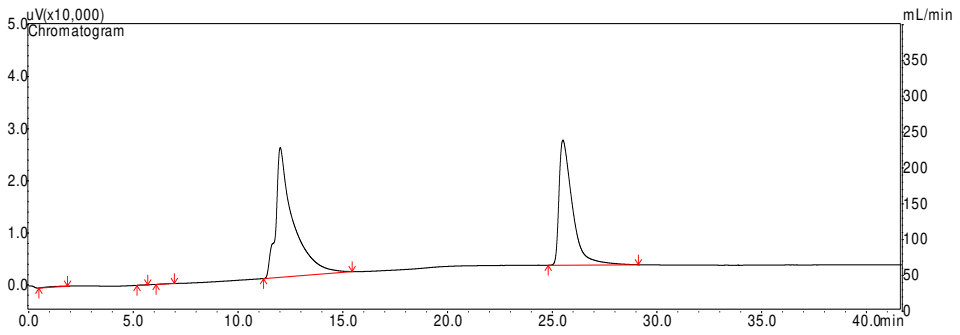
Şekil 6. 2. CNT ve EDTA Kompozitlerinin XRD Spektrumu

6.2. Kırılma Noktası Sonuçları

Başlangıç ($t=0$) ve adsorpsiyon anında ($t=2$ dk.) alınan gazlara ait örnek kromatogramlar Şekil 6.3’de verilmiştir. İlki N_2 ve ikincisi CO_2 ’e ait olan piklerin olduğu kromatogramlarda, $t=2$ dk.’daki CO_2 pikinin adsorpsiyon nedeniyle $t=0$ pikine göre daha düşük bir alana sahip olduğu görülmüştür.



(a)



(b)

Şekil 6. 3. Gaz örneklerine ait örnek GC-TCD kromatogramları (a) $t=0$ dk anında toplanan gaz (b) $t= 2$ dk anında toplanan gaz

GC-TCD cihazında analizi yapılan örneklerin sonuçları ticari CNT için Tablo 6.1’de atıktan üretilen CNT için Tablo 6.2’de, ticari CNT/PVA için Tablo 6.3’de, ticari CNT/EDTA için Tablo 6.4’te ve atıktan üretilen CNT/PVA için Tablo 6.5’de verilmiştir.

Tablo 6. 1. *Ticari CNT’nin GC-TCD analizi sonuçları*

Numune	CO ₂ (ppm)	N ₂ (ppm)	Toplam	CO ₂ (%)	N ₂ (%)
0	659,64	72,03	731,67	90,16	9,84
0,5	36,20	853,59	889,79	4,07	95,93
1	276,13	565,94	842,07	32,79	67,21
1,5	341,47	507,29	848,76	40,23	59,77
2	381,82	437,09	818,91	46,63	53,37
2,5	493,36	287,10	780,46	63,21	36,79
3	560,96	202,30	763,26	73,50	26,50
3,5	597,78	164,10	761,88	78,46	21,54
4	655,48	75,86	731,34	89,63	10,37
4,5	656,72	72,03	728,75	90,12	9,88
5	658,80	72,03	730,83	90,14	9,86

Tablo 6. 2. *Atıktan üretilen CNT’nin GC-TCD analizi sonuçları*

Numune	CO ₂ (ppm)	N ₂ (ppm)	Toplam	CO ₂ (%)	N ₂ (%)
0	659,64	72,03	731,67	90,16	9,84
0,5	436,20	453,70	889,90	49,02	50,98
1	516,30	367,70	884,00	58,40	41,60
1,5	581,82	237,09	818,91	71,05	28,95
2	601,23	187,10	788,33	76,27	23,73
2,5	632,46	187,10	819,56	77,17	22,83

3	623,25	128,30	751,55	82,93	17,07
3,5	649,18	94,10	743,28	87,34	12,66
4	650,24	79,86	730,10	89,06	10,94
4,5	652,64	72,03	724,67	90,06	9,94
5	657,54	72,03	729,57	90,13	9,87

Tablo 6. 3. Ticari CNT/PVA'nın GC-TCD analizi sonuçları

Numune	CO ₂ (ppm)	N ₂ (ppm)	Toplam	CO ₂ (%)	N ₂ (%)
0	659,64	72,03	731,67	90,16	9,84
0,5	582,01	163,02	745,03	78,12	21,88
1	455,03	485,18	940,21	48,39	51,61
1,5	235,15	653,53	888,68	26,46	73,54
2	228,15	598,07	826,22	27,61	72,39
3	60,23	823,22	883,45	6,82	93,18
4	185,27	671,47	856,74	21,62	78,38
5	318,42	551,07	869,49	36,62	63,38
6	588,24	337,64	925,88	63,53	36,47
7	621,67	242,56	864,23	71,93	28,07
8	648,55	281,95	930,50	69,70	30,30
9	655,24	218,24	873,48	75,01	24,99
10	657,18	197,56	854,74	76,89	23,11

Tablo 6. 4.*Ticari CNT/EDTA'nın GC-TCD analizi sonuçları*

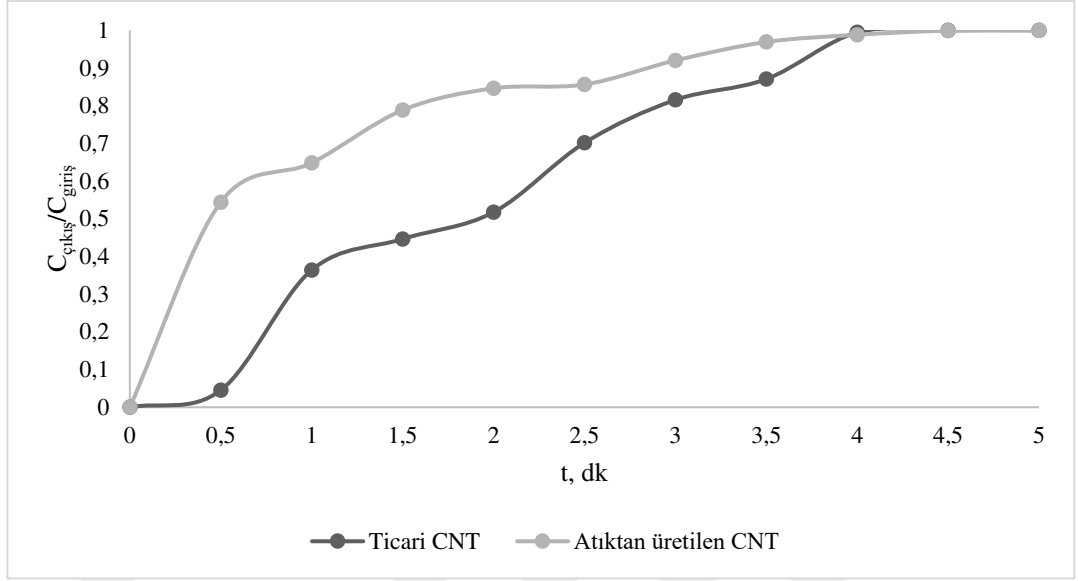
Numune	CO ₂ (ppm)	N ₂ (ppm)	Toplam	CO ₂ (%)	N ₂ (%)
0	659,64	72,03	731,67	90,16	9,84
0,5	454,26	438,04	892,30	50,91	49,09
1	311,51	549,2	860,71	36,19	63,81
1,5	261,37	562,26	823,63	31,73	68,27
2	218,28	597,98	816,26	26,74	73,26
3	322,52	436,57	759,09	42,49	57,51
4	424,72	435,21	859,93	49,39	50,61
5	415,87	335,12	750,99	55,38	44,62
6	488,04	350,34	838,38	58,21	41,79
7	502,23	207,47	709,70	70,77	29,23
8	522,14	235,21	757,35	68,94	31,06
9	543,67	201,34	745,01	72,97	27,03
10	555,26	204,57	759,83	73,08	26,92

Tablo 6. 5.*Atıktan üretilen CNT/PVA'nın GC-TCD analizi sonuçları*

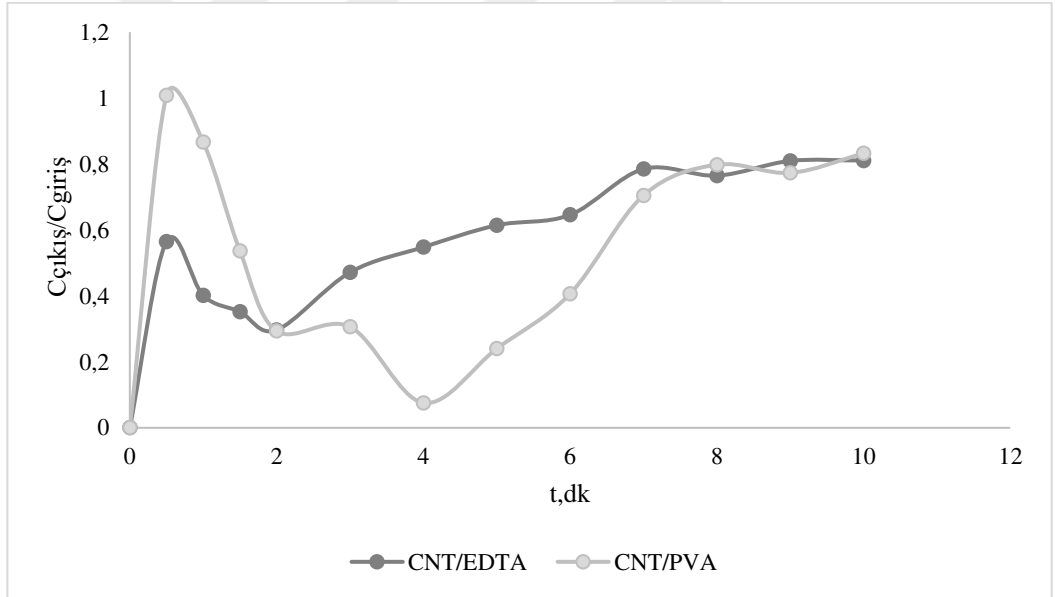
Numune	CO ₂ (ppm)	N ₂ (ppm)	Toplam	CO ₂ (%)	N ₂ (%)
0	659,64	72,03	731,67	90,16	9,84
0,5	575,65	178,85	754,50	76,30	23,70
1	468,97	354,54	823,51	56,95	43,05
1,5	327,12	512,21	839,33	38,97	61,03
2	318,25	417,63	735,88	43,25	56,75
3	251,65	533,45	785,10	32,05	67,95

4	411,23	375,65	786,88	52,26	47,74
5	527,86	282,46	810,32	65,14	34,86
6	613,15	156,76	769,91	79,64	20,36
7	645,66	161,76	807,42	79,97	20,03
8	655,12	112,78	767,90	85,31	14,69
9	654,82	98,76	753,58	86,89	13,11
10	658,22	125,34	783,56	84,00	16,00

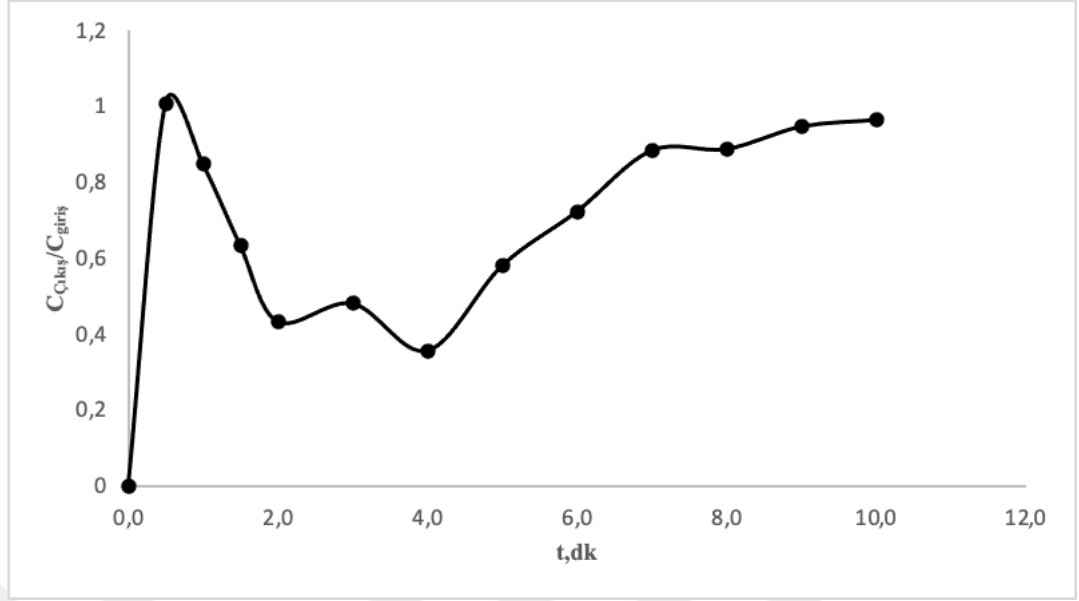
GC-TCD analiz sonuçlarına göre, ticari CNT ve atıktan üretilen CNT için zamana karşı C/C_0 'ın kırılma noktası (breakthrough) eğrileri Şekil 6.4'te verilmiştir. Ticari CNT/PVA ve CNT/EDTA'nin zamana karşı C/C_0 'ın kırılma noktası (breakthrough) eğrileri Şekil 6.5'te verilmiştir. Kompozit malzemelerden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve PVA ile daha yüksek verimler elde edildiğinden atıktan üretilen CNT ile de kompozit malzeme üretilerek kırılma noktası eğrisi Şekil 6.6'da verilmiştir. Burada $C_{giriş}$ başlangıç CO_2 derişimini, $C_{çıkış}$ ise t sürelerinde çıkan gazların CO_2 derişimlerini göstermektedir. Şekil 6.4'de göre, başlangıçta CO_2 gazının ticari CNT ve atıktan üretilen CNT üzerinde verimli bir şekilde adsorbe edilebildiği görülmüş, atıktan üretilen CNT'nin kırılma noktasına daha hızlı yaklaştığı belirlenmiştir. Kompozit malzemelerde ise, dengeye daha uzun sürede gelindiği görülmektedir.



Şekil 6. 4. CNT'ler için kırılma noktası eğrileri



Şekil 6. 5. Kompozit malzemelerin ticari CNT ile kırılma noktası eğrileri



Şekil 6. 6. Atıktan üretilen CNT/PVA'nın kırılma noktası eğrisi

Tablolardaki veriler ve Eşitlik 6.1 kullanılarak, birim adsorban başına adsorpsiyon miktarları hesaplanmıştır. Eşitlikteki, m; adsorban miktarı (g), t; zaman (dk), Q; akış hızı (L/dk), C₀; başlangıç derişimi (mg/L), C_t; t anındaki derişimdir (mg/L). Ticari CNT için 290 mg/g, atıktan üretilen CNT için 134 mg/g, ticari CNT/PVA için 483 mg/g CNT/EDTA için 441 mg/g değerleri ve atıktan üretilen CNT için 307 mg/g değerleri hesaplanmıştır. PVA'dan elde edilen değerlerin EDTA'ya göre daha yüksek olduğu ve atıktan üretilen CNT'de ticari CNT'ye göre daha düşük değerin elde edildiği görülmektedir. hesaplanmıştır. Kompozit üretimiyle birlikte adsorpsiyon kapasitesinin PVA ile ticari CNT'de %67 ve atıktan üretilen CNT'de %130 artış söz konusu olmuştur.

$$q = \frac{1}{m} \int_0^t Q \times (C_0 - C_t) dt \quad (6.1)$$

6.3. Adsorpsiyon Kinetiği Sonuçları

Adsorpsiyon sürecinin kinetik analizi, adsorbans alım oranını, adsorpsiyon süreci için gerekli denge süresini ve süreç mekanizmalarını ifade etmektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi amacıyla yalancı birinci derece (pseudo first), yalancı ikinci derece (pseudo second) ve difüzyon modelleri kullanılmıştır.

Yalancı birinci derece modeli 6.2 eşitliğinde ifade edilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (6.2)$$

Yalancı ikinci derece modeli 6.3 eşitliğinde ifade edilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6.3)$$

Difüzyon modeli 6.4 eşitliğinde ifade edilmiştir.

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (6.4)$$

q_e : Adsorbanın denge anında adsorplanan miktarı (mg/g)

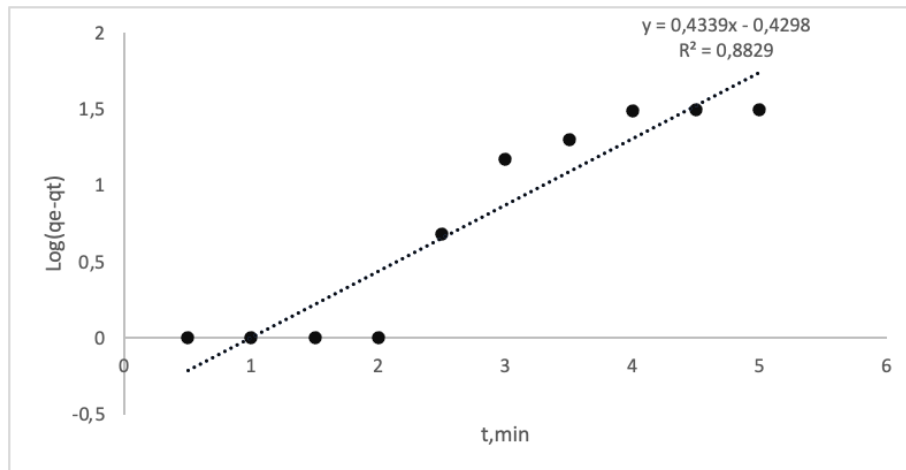
q_t : Adsorbanın t anında adsorplanan miktarı (mg/g)

k_1 : Hız sabiti (dk^{-1})

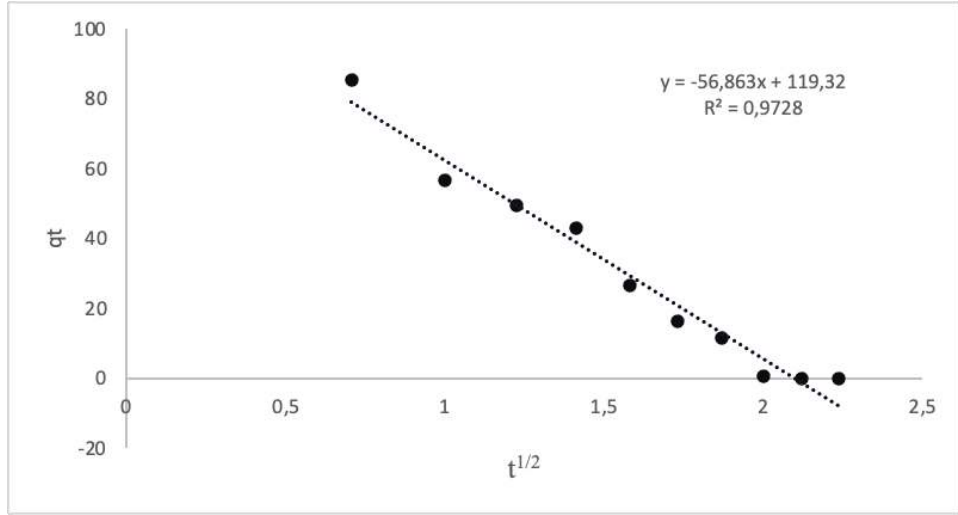
k_2 : Hız sabiti (g/mg.dk)

k_d : Difüzyon hız sabiti ($mg/g^{-1} dk^{-1/2}$)

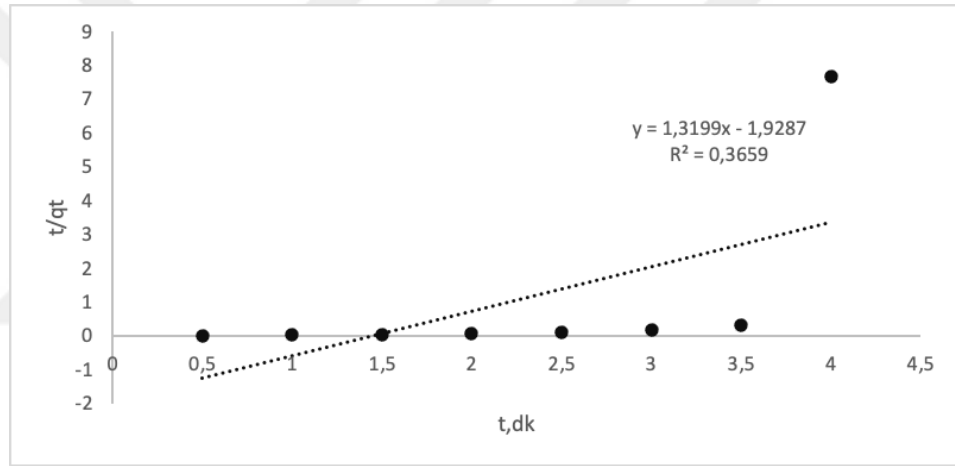
Kinetik modellerin sonuçları ticari CNT için Şekil 6.7’de, atıktan üretilen CNT için 6.8’de, ticari CNT/PVA için 6.9’da, ticari CNT/EDTA için 6.10’da ve atıktan üretilen CNT/PVA için 6.11’de verilmiştir. Ayrıca, kinetik model katsayıları ve regresyon katsayısı Tablo 6.6’da verilmiştir.



(a)

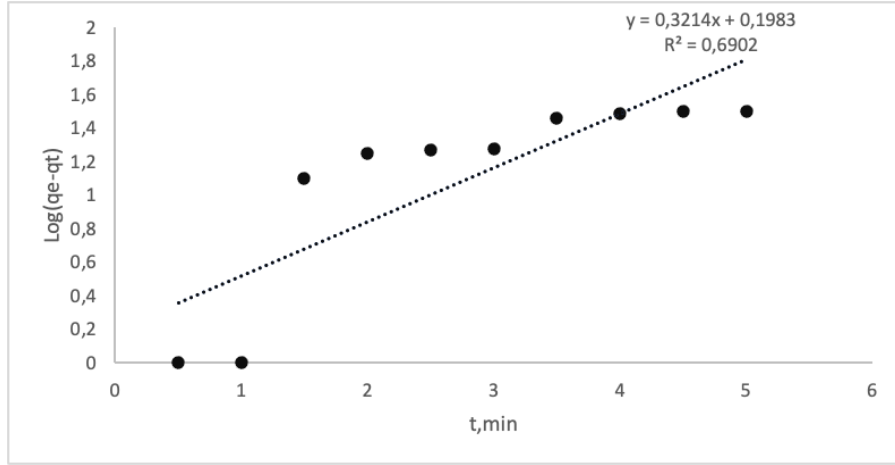


(b)

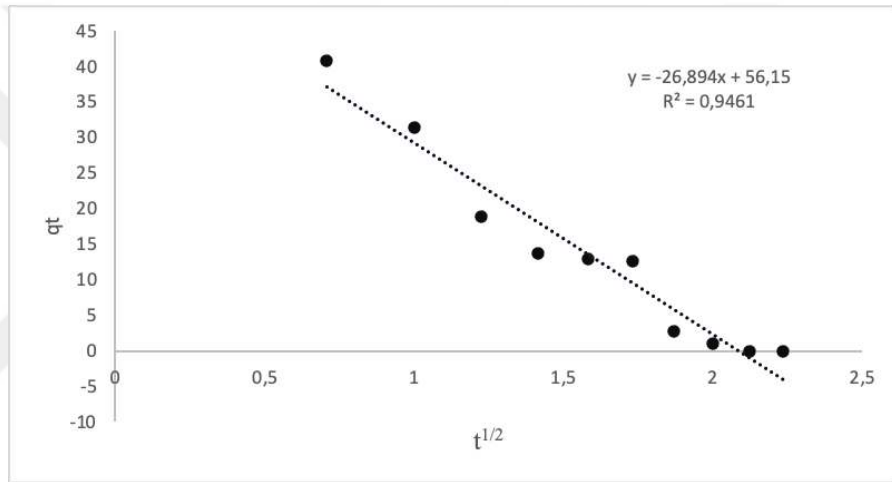


(c)

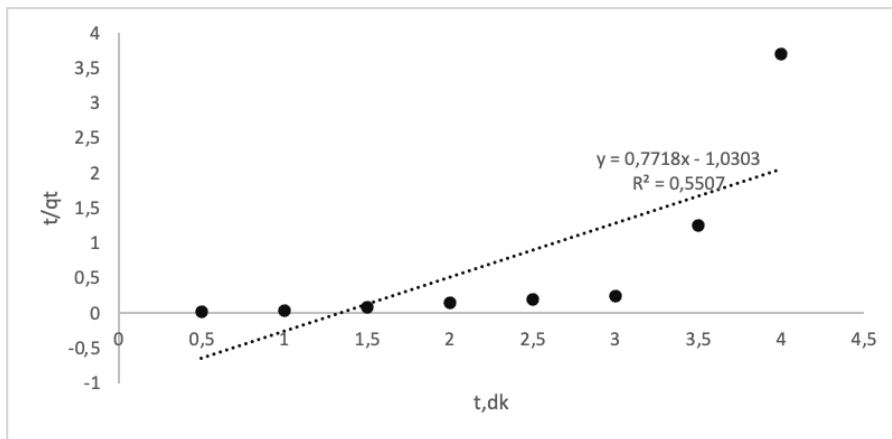
Şekil 6. 7. Ticari CNT için kinetik model grafikleri (a) Yalancı birinci derece (b) Difüzyon (c) Yalancı ikinci derece



(a)

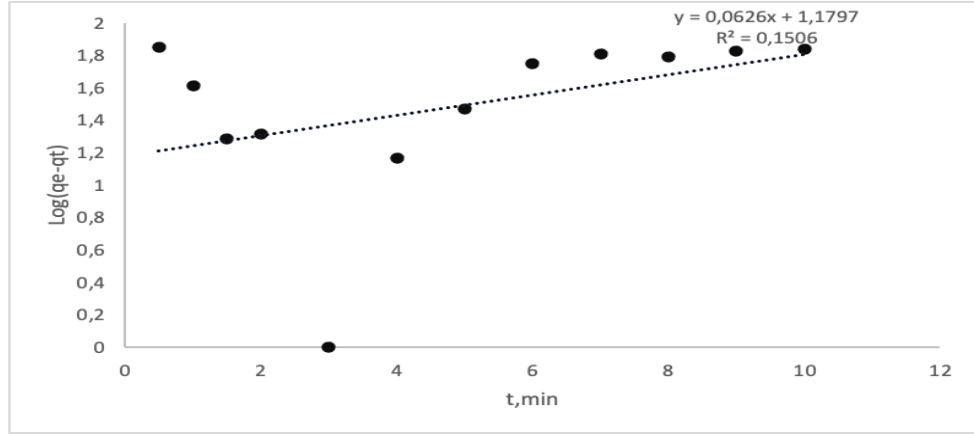


(b)

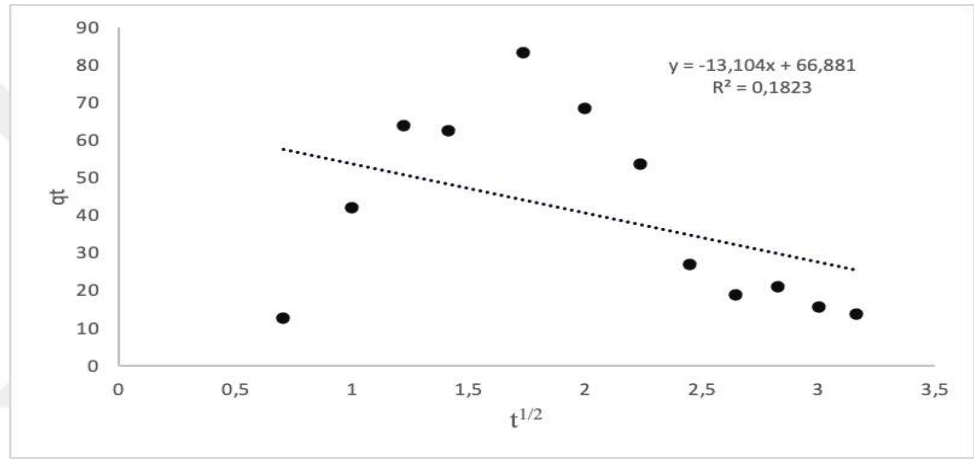


(c)

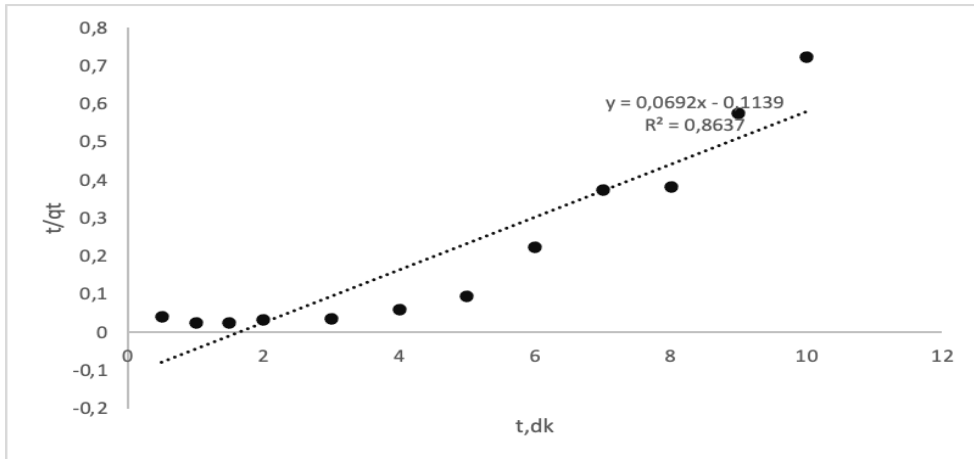
Şekil 6. 8. Atıktan üretilen CNT için kinetik model grafikleri (a) Yalancı birinci derece (b) Difüzyon (c) Yalancı ikinci derece



(a)

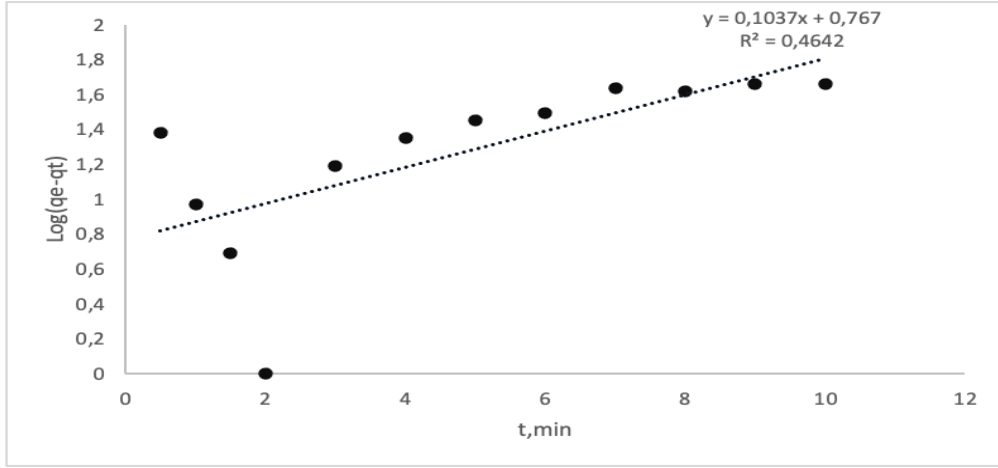


(b)

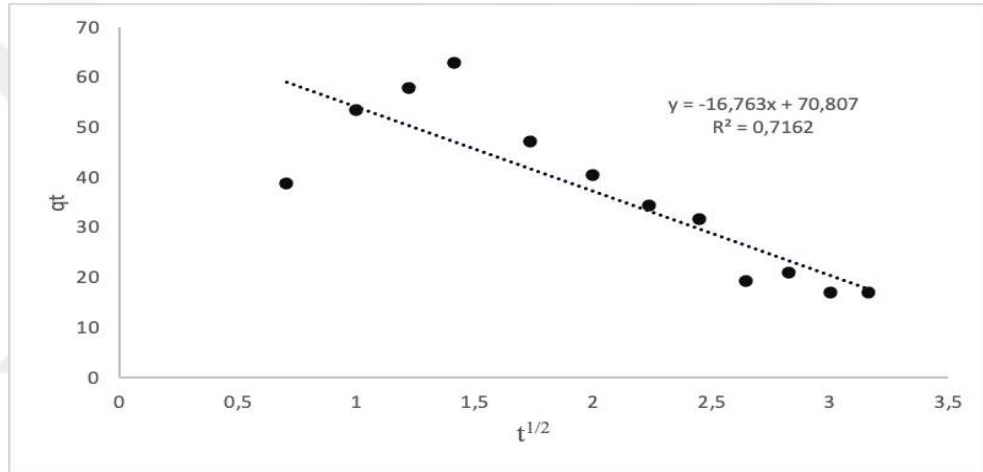


(c)

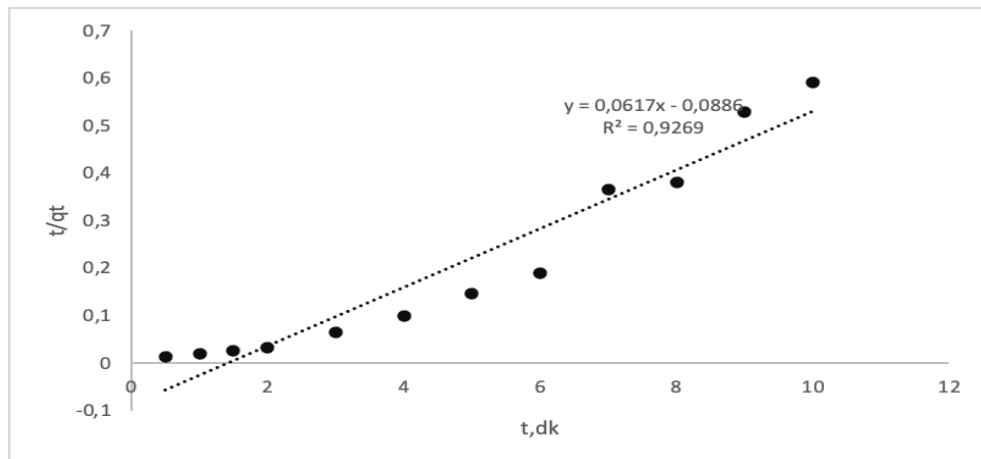
Şekil 6. 9. Ticari CNT/PVA için kinetik model grafikleri (a) Yalancı birinci derece (b) Difüzyon (c) Yalancı ikinci derece



(a)

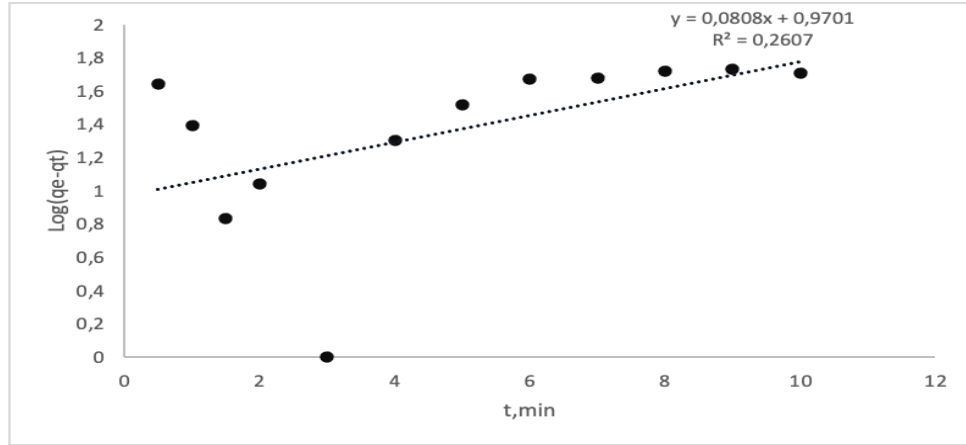


(b)

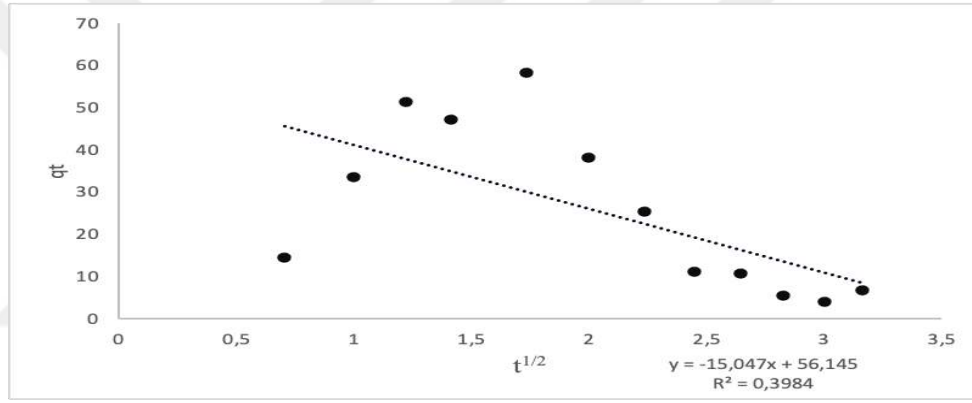


(c)

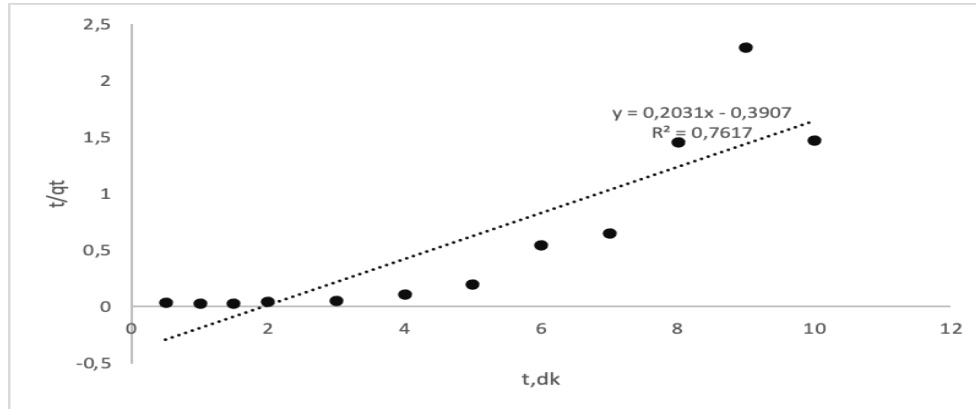
Şekil 6. 10. Ticari CNT/EDTA için kinetik model grafikleri (a) Yalancı birinci derece (b) Difüzyon (c) Yalancı ikinci derece



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. 11. Atıktan üretilen CNT/PVA için kinetik model grafikleri (a) Yalancı birinci derece (b) Difüzyon (c) Yalancı ikinci derece

Tablo 6. 6. Kinetik modellerin sonuçları

Model	Adsorban	Sabitler	R ²
Yalancı birinci derece	Ticari CNT	k ₁ : 0,9993 q _e : 2,6903	0,8829
	Atıktan üretilen CNT	k ₁ : 0,7402 q _e : 1,5787	0,6902
	Ticari CNT/PVA	k ₁ : 0,1442 q _e : 15,13	0,1506
	Ticari CNT/EDTA	k ₁ : 0,2388 q _e : 5,8479	0,4642
	Atıktan üretilen CNT/PVA	k ₁ : -0,3054 q _e : 9,3347	0,2607
Difüzyon	Ticari CNT	k _d : -56,863 C: 119,32	0,9728
	Atıktan üretilen CNT	k _d : -26,894 C: 56,15	0,9461
	Ticari CNT/PVA	k _d : -13,104 C: 66,881	0,1823
	Ticari CNT/EDTA	k _d : -16,76 C: 70,81	0,7162
	Atıktan üretilen CNT/PVA	k _d : -15,05 C: 56,15	0,3984
Yalancı ikinci derece	Ticari CNT	k ₂ : 0,9033 q _{e2} : 0,7576	0,3659
	Atıktan üretilen CNT	k ₂ : 0,5782 q _{e2} : 1,2957	0,5507
	Ticari CNT/PVA	k ₂ : 0,042 q _{e2} : 14,45	0,8637
	Ticari CNT/EDTA	k ₂ : 0,042 q _{e2} : 16,21	0,9269
	Atıktan üretilen CNT/PVA	k ₂ : 0,1056 q _{e2} : 4,9237	0,7617

Kinetik model sonuçları incelendiğinden yüksek R² değerinin (0,9728) ticari CNT’de elde edildiği görülmektedir. CNT’ler için difüzyon modeli en uygun olurken, kompozitler için yalancı ikinci derece modeller en yüksek R² değerlerini vermiştir.

Tablo 6.7’de literatür çalışmalarının CNT’nin modifikasyon öncesi ve sonrasındaki sonuçlarının karşılaştırılması yapılmıştır. Saf CNT’lerin modifiye edildikten sonra CO₂ adsorpsiyon kapasitelerinde artış görülmüştür. Lee vd., (2015)’nin yaptıkları çalışmada polietileniminin, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT’ler) üzerine modifiye edilmesiyle CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin %200 arttığı görülmüştür. Aynı şekilde, Osler vd., (2017)’nin yaptıkları çalışmada da MWCNT ile kitosanın modifiye edilmesiyle CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık %650 arttığı görülmüştür. Bu çalışmada, ticari CNT’nin PVA ile modifiye edilmesiyle CO₂ adsorpsiyon kapasitesi

için PVA ile ticari CNT’de %67 ve atıktan üretilen CNT’de %130 artış söz konusu olmuştur.

Tablo 6. 7. *Literatür çalışmalarının CNT’nin modifikasyon öncesi ve sonrasındaki sonuçlarının karşılaştırılması*

Adsorban Malzeme	Koşullar	CO ₂ adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)		Referans
		S_a f Adsorban	M odifiye edilmiş adsorban	
NT/APTS ¹	T=298K P= 1 bar	69 ,2	96, 3	(Lu vd., 2008)
WCNT/PEI ²	T=298K P=1 bar	27	94	(Lee vd., 2015)
MWCNTs/ Kitosan	T=3 18 K P= 1 bar	0, 4	3	(Osler vd., 2017)
Ticari CNT/PVA ³	T=298K P=1 bar	29 0	48 3	Tez Çalışması
Atıktan üretien CNT/PVA	T=298K P=1 bar	13 4	30 7	Tez Çalışması
Ticari CNT/EDTA ⁴	T=298K P=1 bar	29 0	44 1	Tez Çalışması
¹ APTS: 3-aminopropil-trietoksisilan, ² PEI:Polietilenimin, ³ PVA:Polivinil klorür, ⁴ EDTA:Etilendiamin tetraasetik asit				

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Küresel ısınmaya sebep olan birincil antropojenik sera gazı olarak bilinen karbondioksitin atmosferdeki hızlı artışı büyük endişe uyandırmaktadır. Sera gazı emisyonlarının sınırlandırılmasına yönelik yeni teknolojiler geliştirilmesi ve uygulanması hedeflenmektedir. 2011- 2023 İklim Değişikliği Eylem Planına (2012) göre 2023 yılına kadar sanayi sektöründe üretilen Gayri Safi Yurt İçi Hasıla (GSYİH) başına eşdeğer CO₂ yoğunluğunun azaltılması amaçlanmaktadır. Bunun yanı sıra Avrupa Birliği, 11 Aralık 2019 tarihinde açıkladığı Avrupa Yeşil Mutabakatı ile 2050 yılında iklim-nötr ilk kıta olma hedefini ortaya koyarken; aynı zamanda sanayisinin dönüşümünü gerektiren yeni bir büyüme stratejisi benimseyeceğini ve tüm politikalarını iklim değişikliği ekseninde yeniden şekillendireceğini açıklamıştır. Bu bağlamda, ülkemizde de Ticaret Bakanlığı tarafından Temmuz 2021’de Yeşil Mütabakat Eylem Planı yayımlanmış ve 9 ana başlık, 32 hedef ve 81 eylem mevcuttur. Bunların arasında “İklim Değişikliği ile Mücadele” ana başlığı altında Paris Anlaşması’nın gereklerinin yerine getirilmesi hususuna da yer verilmiştir (Ticaret Bakanlığı, 2021).

Tüm bu gelişmeler doğrultusunda bu tezde, karbondioksitin yanma sonrası tutulması için karbon nanotüple adsorpsiyonu hedeflenmiş ve bunun için atıktan üretilen karbon nanotüplerin kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle, atık kompozit malzemelerden piroliz ve kimyasal buhar çöktürme yöntemlerinin ardışık kullanımıyla CNT üretimi gerçekleştirilmiştir. CO₂ için gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında atıktan üretilen CNT’nin yanı sıra karşılaştırma yapabilmek için ticari CNT’de kullanılmıştır. Ticari CNT için 290 mg/g’lık bir adsorpsiyon kapasitesi elde edilirken bu değer atıktan üretilen CNT için 134 mg/kg olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitelerini iyileştirebilmek adına PVA ve EDTA ile malzeme üretimi gerçekleştirilmiş ve PVA ile önemli verim artışları elde edilmiştir. Ticari CNT’nin PVA ile modifiye edilmesiyle CO₂ adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık %67 artarken, atıktan üretilen CNT için bu artış % 130 olarak gerçekleşmiştir. Kinetik çalışmalarında ise, CNT sonuçlarının difüzyon modele uygunluk gösterirken, kompozit malzemelerin yalancı ikinci derece modele uygun olduğu belirlenmiştir.

Literatüre bakıldığında CNT’lerin farklı modifikasyonlarla hem sulu çözeltilerde hem de gazlarda adsorban olarak kullanıldığı görülmektedir. PVA ise farklı

malzemelerle kompozit üretiminde ve sulu çözeltilerden adsorpsiyon amaçlı olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, ilk kez PVA/CNT kompoziti gaz adsorpsiyonu amaçlı kullanılmıştır. Çalışmanın özgünlüğünü oluşturan atıktan üretilen CNT kullanımıyla da, atıkların katma değeri yüksek bir kullanım alternatifi belirlenmiş ve gelecek çalışmalar için bir alt yapı oluşturulmuştur.



KAYNAKÇA

- Aaron, D, ve Tsouris, C. (2005). A review – Separation of CO₂ from flue gas, *Separation Science and Technology*, 40(1-3), 321-348
- Abdeen, Z. (2011). Swelling and reswelling characteristics of cross-linked poly (vinyl alkol)/chitosan hydrogel film. *Journal of dispersion science and technology*, 32(9), 1337-1344.
- Abdeen, Z., Mohammad, S. G., & Mahmoud, M. S. (2015). Adsorption of Mn (II) ion on polyvinyl alcohol/chitosan dry blending from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 3, 1-9.
- Açıkgöz, M. A., Sargın, O., ve Kara, Ş. M. (2012). Karbondioksit Emisyonunun Azaltılmasında Yeni Yaklaşımlar. Ekoloji 2012 Sempozyumu sunulan bildiri. https://www.researchgate.net/publication/334536237_Karbondioksit_Emisyonunu_n_Azaltilmasinda_Yeni_Yaklasimlar. (Erişim tarihi:25.03.2020)
- Ahmed, M. B., Johir, M. A. H., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Nghiem, U. D., Richardson, C., Moni, M. A. ve Bryant, M.R. (2019). Activated carbon preparation from biomass feedstock: Clean production and carbon dioxide adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 225, 405-413
- Ahmed, R., Liu, G., Yousaf, B., Abbas, Q., Ullah, H., & Ali, M. U. (2020). Recent advances in carbon-based renewable adsorbent for selective carbon dioxide capture and separation-A review. *Journal of Cleaner Production*, 242, 118409.

- Beton, İ. (2011). *Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonda CO₂ Adsorpsiyonunun İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü.
- Carruthers, J. D., Petruska, M. A., Sturm, E. A. ve Wilson S. M. (2012). Molecular sieve carbons for CO₂ capture, *Microporous and mesoporous materials*, 154, 62-67.
- Chandra, V., Yu, S. U., Kim, S. H., Yoon, Y. S., Kim, D. Y., Kwon, A. H., ... Kim, K. S. (2012). Highly selective CO₂ capture on N-doped carbon produced by chemical activation of polypyrrole functionalized graphene sheets, *Chemical communications*, 48(5), 735-737.
- Choma, J., Osuchowski, L., Marszewski, M., Dziura, A. ve Jaroniec M. (2016). Developing microporosity in Kevlar®-derived carbon fibers by CO₂ activation for CO₂ adsorption, *Journal of CO₂ Utilization*, 16, 17-22.
- Chowdhury, S., Parshetti, G. K. Ve Balasubramanian R. (2015). Post-combustion CO₂ capture using mesoporous TiO₂/graphene oxide nanocomposites, *Chemical Engineering Journal*, 263, 374-384.
- Chiang, Y. C., ve Juang, R. S. (2017). Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 214-234.
- Cinke, M., Li, J., Bauschlicher Jr, C. W., Ricca, A. ve Meyyappan, M. (2003). CO₂ adsorption in single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 376(5-6), 761-766.

- Dalkılıç, Z. (2014). *Dikey Karbon Nanotüp Üretimi Ve Çeşitli Uygulamalar İçin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversite, Enerji Enstitüsü, İstanbul
- Dolgormaa, A., Lv, C. J., Li, Y., Yang, J., Yang, J. X., Chen, P., Wang, H.P. ve Huang, J. (2018). Adsorption of Cu (II) and Zn (II) ions from aqueous solution by gel/PVA-modified super-paramagnetic iron oxide nanoparticles. *Molecules*, 23(11), 2982.
- Eskizeybek, V. (2012). *Yüzeylerine Kimyasal Olarak Karbon Nanotüpler Bağlanmış Örgü Cam Fiber/Epoksi Nanokompozitlerin Üretimi ve Tabakalar Arası Kırılma Davranışının İncelenmesi*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Geyik, S. (2019). *Kamıştan (phragmites australis) hızlı mikrodalga destekli piroliz işlemiyle aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Ghosh, S., ve Ramaprabhu, S. (2019). Green synthesis of transition metal nanocrystals encapsulated into nitrogen-doped carbon nanotubes for efficient carbon dioxide capture. *Carbon*, 141, 692-703.
- Güçlü, Y. (2020). *Okzalamit Grubu ile Karbondioksit Duyarlı Yeni Metal Organik Kafeslerin Sentezi ve Gaz Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması* (Master's thesis, Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Hasan, M., Das, S. K., Islam, J. M., Gafur, M. A., Hoque, E. ve Khan, M. A. (2013). Thermal properties of carbon nanotube (CNT) reinforced polyvinyl alcohol (PVA) composites. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 12, 59-66.

Hsu, S. C., Lu, C., S, F., Zeng, W. ve Chen, W. (2010). Thermodynamics and regeneration studies of CO₂ adsorption on multiwalled carbon nanotubes, *Chemical Engineering Science*, 65(4), 1354-1361.

http-1:<https://havakalitesi.ibb.gov.tr/Icerik/bilgi/kuresel-isinma-sera-etkisi>

(Erişim tarihi:15.03.2020)

http-2: <http://www.mfa.gov.tr/paris-anlasmasi.tr.mfa> (Erişim tarihi: 24.02.2020).

http-3: <http://www.bbc.com> (Erişim tarihi: 24.02.2020).

http-4:<https://sdg.iisd.org/events/2021-un-climate-change-conference-unfccc-cop-27/>
(Erişim tarihi: 08.01.2022)

http-5:<https://api.izto.org.tr/storage/Documents/original/XqMKcb6iZrvhi22m.pdf>
(Erişim tarihi: 08.01.2022)

http-6: <https://ticaret.gov.tr> (Erişim tarihi:06.01.2022)

http-7: <http://www.tuik.gov.tr> (Erişim tarihi: 24.02.2020).

http-8: <https://www.slideshare.net/kalyoncu89/karbonnanotpler-ve-teknolojide-kullanm>
(Erişim tarihi:01.03.2020)

http-9:https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/kutuphane/ekonomi-bultenleri/2014_17/17_53-74.pdf (Erişim tarihi:07.01.2022)

Irani, M., Jacobson, A. T., Gasem, K. A., & Fan, M. (2017). Modified carbon nanotubes/tetraethylenepentamine for CO₂ capture. *Fuel*, 206, 10-18.

Keller, L., Ohs, B., Lenhart, J., Abduly, L., Blanke, P., & Wessling, M. (2018). High capacity polyethylenimine impregnated microtubes made of carbon nanotubes for CO₂ capture. *Carbon*, 126, 338-345.

- Keller, L., Ohs, B., Abduly, L. ve Wessling, M. (2019). Carbon nanotube silica composite hollow fibers impregnated with polyethylenimine for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, 359, 476-484.
- Korkmaz, N., akmak, E. ve Dayık, M. (2016). Dokuma Karbon Elyaf Takviyeli Karbon Nano Tüp-Epoksi Kompozit Malzemelerin Mekanik ve Termal Karakterizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(2), 338-353.
- Köse,Ü. (2016). *Karbon Nanotüp Esaslı Yüksek Performanslı Liflerin Üretim Yöntemleri, Mekanik Ve Yapısal Özellikleri Ve Uygulama Alanlar*. Yüksek Lisans Tezi. Kayseri: Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Köysüren, H. N. ve Köysüren, Ö. (2018). Povinil alkol kompozit nanoliflerin hazırlanması ve katı-faz polivinil alkolün fotokatalitik bozunması. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(4), 1411-1418.
- Lee, M. S., Lee S.Y. ve Park, S. (2015). Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes impregnated with polyethyleneimine for carbon dioxide capture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 3415-3421
- Li, L., Wang, Z., Ma, P., Bai, H., Dong, W. ve Chen, M. (2015). Preparation of polyvinyl alcohol/chitosan hydrogel compounded with graphene oxide to enhance the adsorption properties for Cu (II) in aqueous solution. *Journal of Polymer Research*, 22(8), 150

- Lu, C., Bai, H., Wu, B., Su, F. ve Hwang, J. F. (2008). Comparative Study of CO₂ Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons, and Zeolites. *Energy & Fuels*, 22, 3050-3056
- Mallakpour, S., & Rashidimoghadam, S. (2019). Poly (vinyl alcohol)/Vitamin C-multi walled carbon nanotubes composites and their applications for removal of methylene blue: Advanced comparison between linear and nonlinear forms of adsorption isotherms and kinetics models. *Polymer*, 160, 115-125.
- Maroto-Valer, M.M., Lu, Z., Zhang, Y. ve Tang, Z. (2008). Sorbents for CO₂ capture from high carbon fly ashes. *Waste Management*, 28(11), 2320-2328
- Nagib, S., Inoue, K., Yamaguchi, T., Tamaru, T. (1999). Recovery of Ni from a large excess of Al generated from spent hydrodesulfurization catalyst using picolylamine type chelating resin and complexane types of chemically modified chitosan. *Hydrometallurgy*, 51, 73–85.
- Naik, M. U. D., Lee, Y. S., ve Qurashi, A. (2018). Chemically Grafted Aminated Carbon Nanotubes and l-Lysine in Ultramodified Conditions for Carbon Dioxide Storage. *ACS omega*, 3(9), 10442-10448.
- Nie, L., Mu, Y., Jin, J., Chen, J., & Mi, J. (2018). Recent developments and consideration issues in solid adsorbents for CO₂ capture from flue gas. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(11), 2303-2317.
- Nguyen, T. T. H., Le V. K., Minh C. L. ve Nguyen, N. H. (2017). A theoretical study of carbon dioxide adsorption and activation on metal-doped (Fe, Co, Ni) carbon nanotube. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1100, 46-51
- Osler, K., Twala, N., Oluwasina, O.O. ve Daramola, M.O. (2017). Synthesis and Performance Evaluation of Chitosan/Carbon Nanotube (Chitosan/MWCNT)

Composite Adsorbent for Post-combustion Carbon Dioxide Capture. *Energy Procedia*, 114, 2330-2335

Öner, G., Önal, H. Y. ve Pekbey, Y. (2017). Karbon nanotüp katkılı camlı-epoksi kompozitlerin termal ve eğilme özelliklerinin araştırılması. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 8(4), 805-816.

Özkutlu, M. (2014). *İyonik Sıvı - Amin İkili Sisteminin CO₂ Absorpsiyonu Kinetiği*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,.

Qasem, N. A., Ben-Mansour, R., ve Habib, M. A. (2017). Enhancement of adsorption carbon capture capacity of 13X with optimal incorporation of carbon nanotubes. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 8(3), 219-230.

Rahimi, K., Riahi, S., Abbasi, M. ve Fakhroueian, Z. (2019). Modification of multi-walled carbon nanotubes by 1, 3-diaminopropane to increase CO₂ adsorption capacity. *Journal of environmental management*, 242, 81-89.

Sethia, G., & Sayari, A. (2015). Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO₂ capture. *Carbon*, 93, 68-80.

Sevilla, M. ve Fuertes, A. B. (2011). Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture, *Energy & Environmental Science*, 4(5), 1765-1771.

Shawky, H. A., El-Aassar, A.H.M. ve Abo-Zeid, D.E. (2011). Chitosan/Carbon Nanotube Composite Beads: Preparation, Characterization, and Cost Evaluation for Mercury Removal from Wastewater of Some Industrial Cities in Egypt. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, E93–E101

- Singh, G., Lee, J., Karakoti, A., Bahadur, R., Yi, J., Zhao, D., ... & Vinu, A. (2020). Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion. *Chemical Society Reviews*, 49(13), 4360-4404.
- Su, F., Lu, C., Chung, A. J. ve Liao, C. H. (2014). CO₂ capture with amine-loaded carbon nanotubes via a dual-column temperature/vacuum swing adsorption. *Applied energy*, 113, 706-712.
- Şeker, A. (2013). Karbon Dioksit Tutan Organik Sıvılarda (Co₂Tos) Farklı Alkollerin Kullanımının Karbon Dioksit Tutma Performansına Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Thote, J.A., Iyer, K.S., Chatti, R., Labhsetwar, N.K., Biniwale, R.B. ve Rayalu, S.S. (2010). In Situ Nitrogen Enriched Carbon for Carbon Dioxide Capture. *Carbon*, 48, 396-402.
- Yanmaz, E. (2018). *Vinil Grubu İçeren Bazı Polimer/Modifiye Tek Duvarlı Karbon Nanotip Nanokompozitlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu*.Doktora Tezi. Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Yaumi, A. L., Bakar, M. A., ve Hameed, B. H. (2017). Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture. *Energy*, 124, 461-480.
- Yazaydın, A. O., Snurr, R. Q., Park, T. H., Koh, K., Liu, J., LeVan, M. D., ... Low J. J. (2009). Screening of metal–organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach, *Journal of the American Chemical Society*, 131(51), 18198-18199.

- Zainab, G., Iqbal, N., Babar, A. A., Huang, C., Wang, X., Yu, J. ve Ding, B. (2017). Free-standing, spider-web-like polyamide/carbon nanotube composite nanofibrous membrane impregnated with polyethyleneimine for CO₂ capture. *Composites Communications*, 6, 41-47.
- Zhou, Z., Balijepalli, S. K., Nguyen-Sorenson, A. H., Anderson, C. M., Park, J. L., ve Stowers, K. J. (2018). Steam-stable covalently bonded polyethylenimine modified multiwall carbon nanotubes for carbon dioxide capture. *Energy & fuels*, 32(11), 11701-11709.
- Zohdi, S., Anbia, M. ve Salehi, S. (2019). Improved CO₂ adsorption capacity and CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ selectivity in novel hollow silica particles by modification with multi-walled carbon nanotubes containing amine groups. *Polyhedron*, 166, 175-185.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gamze YILMAZ

Yabancı Dil : İngilizce/Almanca

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2018, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- 2022, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.