

**T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ ARAÇ LASTİKLERİNDEN ELDE
EDİLEN KARBON SİYAHININ KARAKTERİZASYONU VE
ANALİTİK UYGULAMALARI**

KÜBRA KÖYLÜ

**Danışman: Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR
İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emre YAVUZ**

NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ

ERZİNCAN

2024

Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ ARAÇ LASTİKLERİNDEN ELDE EDİLEN KARBON SİYAHININ KARAKTERİZASYONU VE ANALİTİK UYGULAMALARI

Kübra KÖYLÜ

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR
II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emre YAVUZ

Bu tez, ömrünü tamamlamış araç lastiklerinden geri dönüştürülen karbon siyahının kapsamlı bir karakterizasyonunu ve çeşitli analitik uygulamalardaki potansiyelini incelemeyi amaçlamaktadır. İlk olarak, karbon siyahının fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu yüzey morfolojisi, partikül boyutu ve termal kararlılığı gibi özellikleri detaylı bir şekilde incelenerek belirlenmiştir. Ardından elde edilen karbon siyahının safsızlıklarından ayrılması için saflaştırma işlemi yapılmıştır. Bu amaçla, aseton ve hegzan ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün kalan yağimsı safsızlıklarından ayrılması için sıcak sodyum hidroksit ile yıkanıp sabunlaştırılarak uzaklaştırılmıştır. Daha sonra ürün yıkama suyu nötraleşene kadar sıcak su ile yıkanmıştır. Ardından nitrik asit ile muamele edilmiş ve hidrazin ile indirgenerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Boya kirleticilerinin (metilen mavisi) atık sulardan ayrışma sürecinde adsorpsiyon yöntemi esas alınmış ve demir bazlı magnetik nanopartiküllerden en kullanışlı ve yaygın olan manyetit (Fe_3O_4) kullanılmıştır. Sentezlenen bu nanokompozit sulardan metilen mavisi giderimi için kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Bu bilgiler, geri dönüşüm süreçlerini geliştirmek ve endüstriyel uygulamalarda daha etkili bir şekilde kullanımını sağlamak için değerli bir temel oluşturacaktır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Geri dönüşüm, Karakterizasyon, Karbon siyahı, Manyetit, Nanoteknoloji, Piroliz, Taramalı elektron mikroskop, X-ışını difraksiyonu

ABSTRACT

MSc Thesis

CHARACTERIZATION AND ANALYTICAL APPLICATIONS OF CARBON BLACK OBTAINED FROM END-OF-LIFE VEHICLE TIRES

Kübra KÖYLÜ

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanotechnology

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR
Co-Supervisor: Asist. Prof. Dr. Emre YAVUZ

This thesis aims to provide a comprehensive characterization of carbon black recycled from end-of-life vehicle tires and to investigate its potential in various analytical applications. Firstly, the physical and chemical characterization of carbon black was determined by a detailed study of its surface morphology, particle size and thermal stability. Then, purification process was carried out to separate the obtained carbon black from its impurities. For this purpose, washing was carried out with acetone and hexane. The obtained product was washed with hot sodium hydroxide to remove the remaining oil-like impurities and saponified. The product was then washed with hot water until the wash water was neutralized. It was then treated with nitric acid and reduced with hydrazine to make it ready for use. The adsorption method was taken as a basis in the separation process of dye pollutants (methylene blue) from wastewater and magnetite (Fe_3O_4), the most useful and common iron-based magnetic nanoparticles, was used. This synthesized composite was used for methylene blue removal from wastewater and successful results were obtained.

This information will provide a valuable foundation for improving recycling processes and enabling them to be used more effectively in industrial applications.

Keywords: Adsorption, Carbon black, Characterization, Magnetite, Nanotechnology, Pyrolysis, Recycling, Scanning electron microscope, X-ray diffraction

TEŞEKKÜR

Tez çalışma sırasında değerli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR’a, ilgi ve önerilerini göstermekten kaçınmayan ikinci danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Emre YAVUZ’a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca laboratuvar çalışmalarında yardım ve desteklerini esirgemeyen fizik bölümü doktora öğrencisi Zeynep DEMİR’e teşekkür ederim.

Bu çalışmayı yapmama ilham olan ve mensubu olduğum Era Çevre Teknolojileri A.Ş. ye ayrıca teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca benim yanımda olan aldığım kararları her zaman destekleyen sadece bu çalışma sürecinde değil tüm hayatım boyunca beni cesaretlendiren ve moral veren babam Osman AKIN’a, rahmetli annem Nuran AKIN’a ve tüm kardeşlerime sonsuz şükranlarımı sunar ve teşekkür ederim.

Son olarak çalışmalarım boyunca hayatımın her alanında olduğu gibi tez çalışmamı hazırlarken de her aşamada bana yardımcı olan sevgili eşim Mevlüt Semih KÖYLÜ’ye teşekkürü bir borç bilirim.

Kübra KÖYLÜ

Şubat, 2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER SAYFASI	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
KISALTMALAR	x
SİMGELER	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Ömrünü Tamamlamış Araç Lastikleri	5
2.1.1. Ömrünü tamamlamış araç lastikleri: Tanım ve süreç	6
2.1.2. Ömrünü tamamlamış araç lastiklerinin miktarı ve dağılımı	7
2.1.3. Çevresel sorunlar ve tehlikeler	9
2.1.4. Ekonomik etkiler ve maliyetler	10
2.1.5. Bertaraf yöntemleri	11
2.2. Piroliz	12
2.2.1. Pirolizin avantajları ve dezavantajları	16
2.2.2. Karbon içerikli ürünler	17
2.2.3. Karbon siyahı	18
2.2.4. ÖTL nin geri dönüşümden elde edilen karbon siyahı (r(CB))	23
2.2.4.1. Karbon siyahının avantajları r(CB)	25
2.2.4.2. Karbon siyahının özellikleri r(CB)	25
2.2.4.3. Geri dönüşüm karbon siyahında aşılması gereken sorunlar r(CB)	26
2.3. Nanobilim ve Nanoteknoloji	26
2.3.1. Manyetik nanopartiküller	28
2.3.2. Demir oksit özellikleri	28
2.3.3. Manyetit kristal yapısı ve manyetik özellikleri	29
2.3.4. Manyetit sentez yöntemleri	30
2.3.4.1. Kimyasal indirgenme	31

2.3.4.2.	Ters misel/mikroemülsiyon metodu.....	32
2.3.4.3.	Termal parçalanma yöntemi.....	33
2.3.4.4.	Hidrotermal sentez yöntemi	33
2.3.4.5.	Elektrokimyasal sentez	34
2.4.	Boyalar	35
2.4.1.	Boyaların doğal sulardaki tahribatları	35
2.4.2.	Metilen mavisi	36
2.4.3.	Malahit yeşili	36
2.5.	Adsorpsiyon	37
2.5.1.	Adsorpsiyona etki eden parametreler	38
2.5.1.1.	Çözünürlük.....	38
2.5.1.2.	Adsorbanın yüzey alanı.....	38
2.5.1.3.	pH.....	38
2.5.1.3.	Konsantrasyon.....	38
2.5.1.4.	Temas süresi.....	39
2.5.1.5.	Sıcaklık.....	39
2.5.1.6.	Karıştırma hızı.....	39
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1.	Kullanılan Materyaller	40
3.2.	ÖTL Den Piroliz Yöntemi ile Karbon Siyahının Elde Edilmesi.....	40
3.3.	ÖTL Den Elde Edilen Karbon Siyahının Saflaştırılması	42
3.4.	Yeni Bir Adsorban Olan Manyetik Karbon Siyahı Nanokompoziti Sentezi	43
3.3.1.	Nanokompozit sentez basamakları	44
3.4.	Karakterizasyon Teknikleri.....	44
3.4.1.	XRD (X-ışınları kırınımı).....	45
3.4.2.	SEM (Taramalı elektron mikroskobu).....	46
3.4.3.	Yüzey alanı ve porozite (gözeneklilik) analiz cihazı (BET)	46
3.5.	UV-VIS Spektrofotometre Cihazı.....	47
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	48
4.1.	Adsorpsiyonda Nanomalzemenin Performansı.....	48
4.2.	Adsorpsiyonda Nanomalzemenin Adsorban Miktarının Etkisi	49

4.3. Adsorpsiyonda pH Etkisi	50
4.4. Adsorpsiyonda Kinetik	51
4.5. Başlangıç Metilen Mavisi Konsantrasyonunun Etkisi.....	52
4.6. Adsorpsiyon Süreci Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	52
4.7. Adsorpsiyonda Seçimlilik.....	53
4.8. Adsorbanın Çevrim Sayısı	53
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
5.1. Sonuçlar	55
5.1.1. BET metodu ile yüzey alanı ve porozite analizi.....	55
5.1.2. SEM-EDX ile yüzey morfolojisi analizi	57
5.1.3. XRD ile kristal yapı analizi	60
5.1.4. Adsorpsiyon sonuçları	63
5.1.4.1. MB ve MY de adsorbanların giderimleri.....	63
5.1.4.2. MB ve MY de adsorban miktarının etkisi.....	63
5.1.4.3. Adsorpsiyona pH etkisi.....	64
5.1.4.4. Karıştırma süresinin adsorbanın MB üzerindeki performansı	65
5.1.4.5. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi	66
5.1.4.6. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	66
5.1.4.7. Adsorpsiyonda seçimlilik.....	67
5.1.4.8. Adsorbanın çevrim sayısı.....	67
5.2. Tartışmalar	68
KAYNAKLAR	69

ŞEKİLLER SAYFASI

Şekil 2.1. ÖTL	5
Şekil 2.2. ÖTL'lerin tehlikeli bertarafı	5
Şekil 2.3. Malzeme geri kazanımı	5
Şekil 2.4. Atık yönetimi hiyerarşisi (T.C Çevre ve Şehircilik Bakanlığı)	9
Şekil 2.5. ÖTL değer zincirine gen bakış (ETRMA Position Paper on Circular Economy)	10
Şekil 2.6. Atık lastik değerlendirme yöntemleri (Açıkgöz, 2017)	12
Şekil 2.7. Granül hazırlama ünitesi (Era Çevre Teknolojileri A.Ş.)	15
Şekil 2.8. Piroliz tesisi (Era Çevre Teknolojileri A.Ş.)	15
Şekil 2.9. Son ürün karbon siyahı kazanımı döngüsü (Era Çevre Teknolojileri A.Ş.)	17
Şekil 2.10. Karbon siyahı üretim prosesinden bir kesit (T. Malkow, 2004)	20
Şekil 2.11. Karbon siyahının yüzey kimyası (Mitsubishi Chemical Corporation, 2006)	21
Şekil 2.12. Karbon siyahı	21
Şekil 2.13. Karbon siyahı Sem görüntüsü (Era Çevre Teknolojileri A.Ş.)	22
Şekil 2.14. Karbon siyahı kalitesi	23
Şekil 2.15. Karbon siyahı kullanım alanları	24
Şekil 2.16. Karbon siyahı ve lastik bileşenleri	25
Şekil 2.17. Manyetitin ters spinal kristal yapısı (Cornell RM, Schertmann U.,1991)	29
Şekil 2.18. Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi	31
Şekil 2.19. Elektrokimyasal sentez oluşumu	34
Şekil 2.20. Metilen mavisi kimyasal yapısı (Bagheri ve ark., 2019).	36
Şekil 2.21. Malahit yeşili kimyasal yapısı (Bagheri ve ark., 2019).	37
Şekil 3.1. Era çevre teknolojileri sürekli beslemeli piroliz reaktörleri	41
Şekil 3.2. NaOH ile yıkama işlemi	42
Şekil 3.3. Reflux işlemi	43
Şekil 3.4. Harici manyetik alan oluşturularak çökelen Fe_3O_4 - r (WCB) nanomalzeme	44
Şekil 3.5. Manyetit karbon temelli manomalzeme sentez basamakları	44
Şekil 3.6. XRD (X-ışınları kırınımı) cihazı	45
Şekil 3.7 SEM (taramalı elektron mikroskobu) cihazı	46
Şekil 3.8. BET (yüzey alanı) cihazı	47
Şekil 3.9. UV-VIS spektrofotometre cihazı	47
Şekil 4.1. Adsorpsiyon uygulamasının basamakları	50
Şekil 4.2. Optimum şartlarda adsorbanın UV ışık altında parçal. ve UV-VIS ile ölçümler	54
Şekil 5.1. Karbon siyahının BET sonuçları	56
Şekil 5.2. Saflaştırılmış karbon siyahının (r(WCB)) SEM görüntüsü	57
Şekil 5.3. Saflaştırılmış karbon siyahının (r(WCB)) SEM görüntüsü	57
Şekil 5.4. Magnetit ile aktivite edilmiş C temelli NM (r(WCB)- Fe_3O_4) SEM görüntüsü ...	59
Şekil 5.5. Magnetit ile aktivite edilmiş C temelli NM (r(WCB)- Fe_3O_4) SEM görüntüsü ...	59
Şekil 5.6. Saflaştırılmış karbon siyahının (r(WCB)) XRD spektrumu pikleri	61
Şekil 5.7. Magnetit ile aktivite edilmiş C temelli NM (r(WCB)- Fe_3O_4) XRD spektrumu pikleri ..	61
Şekil 5.8. r(WCB) (red çizgi) ve (r(WCB)- Fe_3O_4)(mavi çizgi) XRD spektrumu pikleri ..	62
Şekil 5.9. MB VE MY de adsorbanların giderimleri ($C_0=10 \text{ mg. L}^{-1}$ t= 30 dk. T=298 K karıştırma hızı=200 rpm).	63

Şekil 5.10. MB VE MY de adsorban miktarının etkisi ($C_0=20 \text{ mg. L}^{-1}$ $t= 30 \text{ dk.}$ $T=298\text{K}$ karıştırma hızı=200 rpm).	64
Şekil 5.11. Adsorpsiyona pH etkisi ($C_0=20 \text{ mg. L}^{-1}$ $m=15 \text{ mg}$ $t= 30 \text{ dk.}$ $T=298 \text{ K}$ Karıştırma hızı=200 rpm).	65
Şekil 5.12. Karıştırma süresinin adsorbanın metilen mavisi üzerindeki performansı ($C_0=20 \text{ mg. L}^{-1}$ $\text{pH}=10$ $m=15 \text{ mg}$ $T=298 \text{ K}$ karıştırma hızı=200 rpm).	65
Şekil 5.13. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi ($C_0=20, 30,40,50,100 \text{ mg. L}^{-1}$ $t=75 \text{ dk}$ $\text{pH}=10$ $m=15 \text{ mg}$ $T=298 \text{ K}$ karıştırma hızı=200 rpm).	66
Şekil 5.14. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi ($C_0=20 \text{ mg. L}^{-1}$ $t=75 \text{ dk}$ $\text{pH}=10$ $m=15 \text{ mg}$ $T=30,40,50 \text{ }^\circ\text{C}$ karıştırma hızı=200 rpm).	67



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Atık otomobil lastiklerin ortalama bileşimi	7
Tablo 2.2. Piroliz çıktılarının bileşimi	13
Tablo 4.1. Metilen Mavisi Absorbans Değerleri.....	48
Tablo 4.2. Malahit Yeşili Absorbans Değerleri	48
Tablo 4.3. Metilen Mavisi Absorbans Değerleri.....	49
Tablo 4.4. Malahit Yeşili Absorbans Değerleri	49
Tablo 4.5. Metilen Mavisi Farklı pH Konsantrasyonlarında Absorbans Değerleri	51
Tablo 4.6. Farklı Karıştırma Sürelerinde Adsorbanın Absorbans Değerleri	51
Tablo 4.7. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi	52
Tablo 4.8. Farklı Sıcaklıkların Adsorpsiyona Etkisi.....	53
Tablo 4.9. Seçimliliğin Adsorpsiyona Etkisi	53
Tablo 4.10. Adsorbanın çevrim sayısı.....	54
Tablo 5.1. Saflaştırılmış Karbon Siyahının (r(WCB)) EDX Raporu	58
Tablo 5.2. Magnetit ile Aktivite Edilmiş Karbon Temelli Nanomalzeme(r(WCB)-Fe ₃ O ₄) EDX Raporu.....	60

KISALTMALAR

°C: Santigrat derece

BET: Yüzey alanı ve gözeneklilik analiz cihazı.

BTX: Benzen – Toluen – Xylene

C: Karbon

CO₂: Karbondioksit

EDX: Dedektör

Fe: Demir

Fe₃O₄: Ferro-ferrik oksit (Demir 2-3 oksit)

H₂O: Su

H₂O₂: Hidrojen Peroksit

N₂H₄·H₂O: Hidrazin hidrat

NaBH₄: Sodyum bor hidrür.

NH₃: Amonyak.

nm: Nanometre

O₂: Oksijen

pH: Bir çözeltinin asitlik veya baziklik derecesini gösteren ölçü birimidir.

ppm: Milyonda bir birime verilen isimdir.

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

UV: Ultraviole

UV-VIS: Ultraviyole görünür Spektrofotometri

XRD: X ışını kırınım yöntemi

SİMGELER

CB: Karbon siyahı

C_o: Absorbanın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t: Absorbanın (t) anındaki konsantrasyon

Fe₃O₄-r(WCB): Manyetit Karbon temelli nano malzeme

MB: Metilen mavisi

MRI: Manyetik rezonans görüntüleme

MY: Malahit Yeşili

NP: Nano partikül

ÖTL: Ömrünü Tamamlamış Lastik

r(CB): Geri dönüşümden elde edilen karbon siyahı

r(WCB): Saflaştırılmış geri dönüşüm karbon siyahı

1. GİRİŞ

Günümüzde artan araç trafiğı ve lastik tüketimi, ömrünü tamamlamış araç lastiklerinden elde edilen yan ürünlerin yönetimi ve geri dönüşümü konularını daha da önemli hale getirmiştir. Bu tez, ömrünü tamamlamış araç lastiklerinden elde edilen karbon siyahının detaylı bir karakterizasyonunu ve bu malzemenin çeşitli analitik uygulamalardaki potansiyelini incelemektedir.

Araç lastiklerinden elde edilen karbon siyahı, genellikle lastik geri dönüşüm tesislerinde yan ürün olarak ortaya çıkar. Ancak, bu yan ürün, yüksek miktarda karbon içeriğı ve özel fiziksel özellikleri nedeniyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda değerli bir malzeme olarak görülmektedir. Bu tezin temel amacı, öncelikle ömrünü tamamlamış araç lastiklerinden elde edilen karbon siyahının fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek ve karakterize etmektir. Bu karakterizasyon süreci, malzemenin yüzey morfolojisi, partikül boyutu, termal kararlılığı ve kimyasal bileşimi gibi temel özelliklerinin anlaşılmasını sağlayacaktır (Smith, 2017).

Ülkemizin ve tüm dünyanın nüfusu arttıkça, birçok çevre sorunu da ortaya çıkmaktadır. İnsanların ihtiyaçlarını karşılamak için büyüyen sanayi, aynı zamanda atık sorununu da beraberinde getirmiştir. Tekstil fabrikası atıklarında bulunan boyalar, toksikolojik olarak insan sağlığını tehlikeye atmaktadır. Bu endüstriyel atık suların doğaya karışmasıyla birçok tarım arazisi zarar görmekte ve evimize giren çok sayıda yiyeceğe toksik kimyasallar etki etmektedir. Endüstriyel atık suların temizlenmesi için birçok farklı yöntem vardır. Adsorpsiyon hem ekonomik hem de kullanımı kolay olduğu için en çok tercih edilen yöntemdir (Michael-Kordatou I ve Karaolia P., 2018) ve (Şahan T ve Şakir Y.,2017).

Ayrıca, karbon siyahının analitik uygulamalardaki potansiyeli üzerine odaklanılacaktır. Adsorpsiyon özellikleri, özellikle çeşitli analitik tekniklerle değerlendirilecek ve malzemenin optik özellikleri, elektronik yapısı ve yüzey reaktivitesi hakkında önemli bilgiler sağlayacaktır (Jones, 2019).

Adsorpsiyon, gaz veya sıvının bir katının yüzeyine tutunarak ortamdan uzaklaştırılması sürecinde kullanılan bir yöntemdir. Adsorbanda aranan özellikler, kolay elde edilebilirliği, ucuzluğu ve yüzey özelliklerinin uygulanabilirliğidir.

Nanobilim ve nanoteknoloji alanlarındaki gelişmeler, karbon siyahının nano yapısal özelliklerinin belirlenmesi ve bu malzemenin çeşitli uygulamalardaki performansını artırmak için yeni olanaklar sunmaktadır. Bu tez, nano skala analiz tekniklerinin karbon siyahının karakterizasyonunda nasıl kullanıldığını ve bu tekniklerin malzemenin özellikleri üzerindeki etkilerini inceleyecektir (Brown, 2020).

Son olarak, çeşitli cihazlar, özellikle taramalı elektron mikroskop (SEM), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve BET cihazları, karbon siyahının detaylı karakterizasyonu için kilit öneme sahiptir. Bu cihazlar, malzemenin yüzey morfolojisi, kristal yapısal özellikleri ve reaktif özellikleri üzerinde ayrıntılı analizler gerçekleştirmek için kullanılmıştır (Johnson, 2018).

2. KURAMSAL TEMELLER

Tez, ömrünü tamamlamış araç lastiklerinden elde edilen karbon siyahının karakterizasyonu ve analitik uygulamalarını incelemektedir. Bu bölümde, çalışmanın temelini oluşturan kuramsal temellere odaklanarak, araştırmanın amacını, kapsamını ve temel dayanak noktalarını açıklamak hedeflenmiştir.

Atık lastiklerin oluşumu, araç lastiklerinin kullanım ömrünün sona ermesiyle başlar. Bu bölümde, lastiklerin malzeme yapısı, üretim süreçleri ve kullanım sırasında maruz kaldığı çevresel etmenler gibi genel özellikleri ele alınacak.

Tez, karbon siyahının karakterizasyonu ve analitik uygulamalarını ele alırken özellikle piroliz yöntemi üzerine odaklanmaktadır. Piroliz yönteminin tercih edilme nedenleri, bu yöntemin avantajları ve dezavantajları detaylı bir şekilde incelenecektir. Ayrıca, çalışmada kullanılan karbon temelli nanomalzemenin özellikleri üzerine odaklanarak, bu malzemenin analitik uygulamalardaki rolü tartışılacaktır.

Ömrünü tamamlamış araç lastiklerinden elde edilen karbon siyahının karakterizasyonu ve analitik uygulamalarının önemi literatür sentezi ile desteklenecek ve bu alandaki bilgi boşlukları vurgulanacaktır. Bu bağlamda, çalışmanın bu önemli konudaki bilgi eksikliklerini doldurma potansiyeli üzerinde durulacaktır.

Bu kısım, dünya genelinde atık lastik miktarının artışı, farklı ülkelerin atık lastik yönetim stratejileri, geri dönüşüm oranları ve atık lastiklerin çevresel etkileri gibi konuları kapsayacaktır. Avrupa Birliği, Amerika Birleşik Devletleri, Asya'daki endüstriyel ülkeler ve gelişmekte olan ülkelerin atık lastik yönetimine dair benzersiz özellikleri ele alınacaktır.

Araç lastiklerinin doğaya bıraktığı olumsuz etkiler ve bu lastiklerin geri dönüşümüyle elde edilen karbon siyahının çevresel sürdürülebilirliğe katkısı ele alınacaktır. Bu bağlamda, atık lastiklerin bertarafı konusundaki çevresel sorunlar ve karbon siyahının bu sorunlara nasıl bir çözüm getirebileceği açıklanacaktır.

Atık lastiklerin geri dönüşümü ve enerji üretimi için kullanılması, çeşitli termal işlemleri içerir. Bu bölümde, piroliz, yakma ve diğer termal yöntemlerin atık lastiklerle nasıl ilişkilendirildiği, avantajları ve dezavantajları ele alınacaktır.

Araştırmanın temel soruları ve hipotezleri, önceki literatür çalışmalarının eksiklikleri üzerinden türetilmiştir. Bu bölümde, bu soruların ve hipotezlerin oluşturulma süreci detaylı bir şekilde açıklanacak ve her birinin araştırmanın temel odak noktalarına nasıl katkı sağladığı belirtilecektir. Araç lastiklerinin atılması ve bertaraf edilmesinin ekonomik maliyetleri göz önüne alınarak, karbon siyahının bu maliyetlere nasıl bir alternatif oluşturabileceği tartışılacaktır. Bu kısımda, karbon siyahının üretim maliyetleri ve kullanım avantajları değerlendirilecek, sürdürülebilir bir ekonominin inşasına nasıl katkıda bulunabileceği ele alınacaktır.

Karbon siyahının karakterizasyonu ve analitik uygulamaları, endüstriyel sektörlerde nasıl kullanılabileceği ve mevcut teknolojik yeniliklere nasıl bir katkı sağlayabileceği üzerinde durulacaktır. Bu bağlamda, yeni ürün ve süreç geliştirmelerinin nasıl teşvik edilebileceği ve endüstriyel uygulamalarda karbon siyahının avantajları vurgulanacaktır.

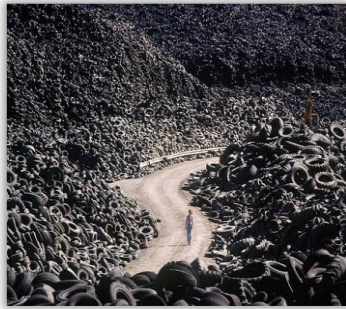
Karbon siyahının fiziksel ve kimyasal özellikleri, yapısal analizleri ve endüstriyel uygulamadaki potansiyeli gibi konular üzerinde durulacaktır.

Çalışma, karbon siyahının karakterizasyonu ve analitik uygulamaları konusunda yeni ve yenilikçi yaklaşımlar getirecek, literatürde bu alanda yapılan çalışmalara bir katkı sağlayacaktır. İlgili literatüre dayanarak, önceki çalışmalarda göz ardı edilen veya yeterince ele alınmayan konular ve bu konulardaki boşluklar tespit edilecektir. Bu boşluklar, tezin özgünlüğünü ve bu çalışmanın literatüre katkısını ortaya koymak için kullanılacaktır. Araştırma, elde edilen bulguları endüstriyel uygulamalara nasıl aktarabileceği konusunda yeni bakış açıları sunarak, bu alandaki uygulama potansiyelini artıracaktır.

2.1. Ömrünü Tamamlamış Araç Lastikleri

Araç lastikleri, modern toplumda ulaşımın temel taşlarından biri olarak kabul edilir. Ancak, bu lastiklerin belirli bir kullanım süresi sonunda ömrünü tamamlaması, çeşitli çevresel ve ekonomik sorunlara neden olmaktadır. Bu tez, ömrünü tamamlamış araç lastikleri konusunda detaylı bir inceleme sunarak, atık lastiklerin nasıl yönetildiği, sorunların neler olduğu ve bu sorunlara çözüm bulma yollarını ele almaktadır.

Atık lastikler, artan miktarlarda ortaya çıkan kentsel atık akışının önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Avrupa Birliği'nin 2010'da tahmini olarak 4,5 milyon ton yeni lastik ürettiği ve o yıl 289 milyon lastiğin değiştirildiği hesaplanmıştır. Sadece Amerika Birleşik Devletleri'nde, 2007'de yaklaşık 500 milyon scrap lastik üretilmiş olup ülkede yaklaşık 128 milyon kullanılmış lastik bulunmaktadır. Avustralya'da, 2007-2008'de yaklaşık 52,5 milyon eşdeğer yolcu birimi lastiğin ömrünü tamamladığı bilinmektedir. Bu lastiklerin yaklaşık %64'ünün depolama alanına gittiği, yasadışı şekilde atıldığı veya stoklandığı, sadece %13'ünün geri dönüştürüldüğü tahmin edilmektedir. 1998'de, lastiklerin dünya üretim ve satışının milyar sınırını aştığı ve 2007 yılında 1,3 milyara ulaştığı tahmin edilmektedir. Genellikle her pazarda satılan bir lastik için bir başkasının atık akışına katıldığı kabul edildiğinden, yaklaşık olarak yılda 1,3 milyar lastik ömrünü tamamlamaktadır.



Şekil 2.1. ÖTL



Şekil 2.2. ÖTL'lerin tehlikeli bertarafı



Şekil 2.3. Malzeme geri kazanımı

2.1.1. Ömrünü tamamlamış araç lastikleri: Tanım ve süreç

"Ömrünü Tamamlamış Lastik (ÖTL), araç altındaki faydalı ömrünü tamamladığı belirlenerek araçtan sökülen orijinal veya kaplanmış lastiklerdir. Bu lastikler bir daha araçta kullanılamayacak durumdadır.

Kaplamaya ya da yeniden kullanmaya uygun olmayan ve ömrünü tamamlamış lastik sınıfında değerlendirebileceğimiz lastikler Malzeme Geri Kazanımı veya Enerji Geri Dönüşümü amacıyla değerlendirilirler.

Her yıl Türkiye’de yaklaşık olarak 300.000 ton Ömrünü Tamamlamış Lastik olduğu bilinmekte olup, bu lastiklerin geri kazanım/geri dönüşümünün sağlanması çevre ve ekonomi açısından çok önemlidir.

Araç lastikleri, normal kullanım süreleri boyunca aşınma, yıpranma ve diğer faktörler nedeniyle performans kaybına uğrarlar. Bu süreç, genellikle belirli bir kilometre sınırının veya belirli bir kullanım süresinin aşılması ile sonuçlanır. Ömrünü tamamlamış araç lastikleri, bu noktada güvenli bir şekilde kullanılamaz hale gelir ve uygun bertaraf edilmeleri gerekmektedir.

Araç lastikleri, araçların güvenli ve etkili bir şekilde hareket etmelerini sağlamak amacıyla kullanılan önemli bir bileşendir. Ancak, bu lastiklerin belirli bir süre sonra işlevselliğini yitirerek ömrünü tamamlaması, atık yönetimi ve çevre sorunları açısından önemli bir konudur (Smith, 2018).

Ömrünü tamamlamış araç lastikleri, genellikle aşınma, yıpranma ve diğer çeşitli faktörler nedeniyle kullanılamayacak hale geldiklerinde tanımlanır. Bu süreç, lastiklerin fiziksel özelliklerinin azalması, sürüş güvenliği ve performanslarını olumsuz etkiler. Bu noktada, lastiklerin güvenli bir şekilde kullanılmasının mümkün olmaması, lastiklerin ömrünü tamamladığı anlamına gelir (Johnson, 2015).

Bu durumun temel nedenlerinden biri, lastiklerin temas ettiği yol yüzeyi, hava şartları ve sürüş koşulları gibi dış etkenlerin sürekli etkisi altındadır. Bu faktörlerin birleşimi,

lastiklerin malzeme yapısında ve iç yapısında değişikliklere neden olarak, lastiklerin dayanıklılığını ve performansını azaltır (Brown, 2019).

Araç lastiklerinin ömrünü tamamlaması, atık yönetimi bakımından önemli bir konudur. Bu atık lastiklerin, toplumların karşılaştığı çevresel sorunlara katkıda bulunabileceği, özellikle de stoklanan veya uygun olmayan şekilde bertaraf edilen lastiklerin toprak ve su kirliliğine neden olabileceği belirtilmiştir (Green ve ark., 2016).

Bu bağlamda, ömrünü tamamlamış araç lastikleri konusu hem çevresel hem de atık yönetimi açısından kapsamlı bir şekilde ele alınmalıdır. Atık lastik miktarının arttığı bu dönemde, daha etkili geri dönüşüm teknolojileri ve sürdürülebilir atık yönetimi stratejileri geliştirilmesi önemlidir. ÖTL'nin yaklaşık bileşimi Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Atık otomobil lastiklerin ortalama bileşimi

Bileşen	Miktar, % (Kütlece)
Sentetik-Doğal Kauçuk	47,0
Karbon siyahı	21,5
Metal	16,5
Katkı maddeleri	7,5
Tekstil elyaf	5,5
Kükürt	1,0
Çinko oksit	1,0

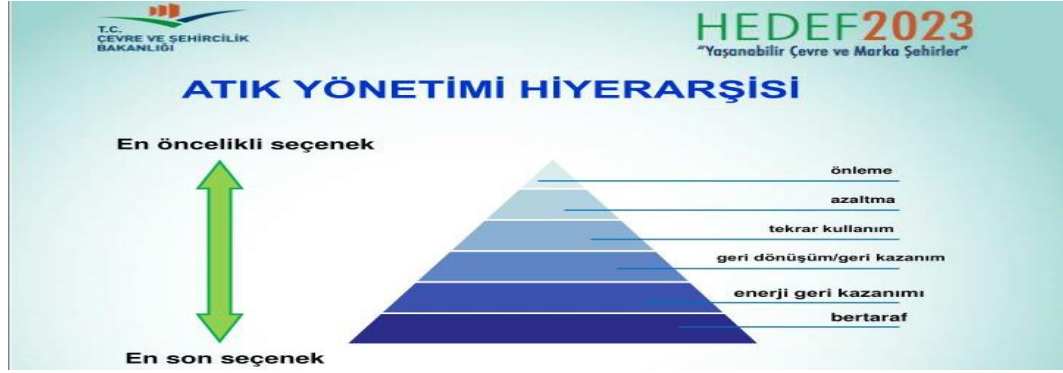
2.1.2. Ömrünü tamamlamış araç lastiklerinin miktarı ve dağılımı

Lastik atıkları bertaraf krizi küreseldir. Gelişmiş, gelişmekte olan veya gelişmemiş ülkelerin mevcut sınıflandırmasından bağımsız olarak, küresel olarak yılda yaklaşık üç milyar lastik atığı üretilmektedir. Bu lastik atıklarının çoğu depolama alanlarında bertaraf edilmekte ve geri kalan kısmı geri dönüştürülmektedir, ancak üretim hızı geri dönüşüm hızını sürekli olarak aşmaktadır. Örneğin, Avrupa Birliği ülkeleri, 1992 ile 2005 yılları arasında lastik atığı üretiminde bir artış yaşamış olup, üretim oranı %5'ten %10'a çıkmıştır. En büyük lastik atığı

üreticileri arasında Almanya, Fransa, İtalya, İspanya ve Polonya bulunmaktadır. 2006 yılında bir Avrupa direktifi, lastik atıklarının depolanmasını yasaklamayı amaçlamıştır. Bu yasak, lastik atıklarının uygun bir şekilde bertaraf edilmesine yol açmış, lastiklerin %45'i enerji geri kazanım programlarına yönlendirilmiştir. Lastik geri dönüşüm oranları, Avrupa Birliği ülkeleri tarafından belirlenen bir yönetim sistemi doğrultusunda ülkeler arasında vergi sistemi, serbest piyasa sistemi ve üreticinin sorumluluğuna bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, Finlandiya'nın yıllık lastik üretimi tahmini 40.000 ton olup, üretilen tüm lastik atıkları geri dönüştürülüp tekrar kullanılmaktadır (Pradhan D, Singh RK, 2011).

Literatürde yapılan araştırmalara göre, özellikle gelişmiş ülkelerde, atık lastik miktarı ciddi boyutlara ulaşmaktadır (Smith, 2018). Örneğin, Avrupa Birliği'nin 2010'da 4,5 milyon ton yeni lastik ürettiği tahmin edilmiş ve bu durum atık lastik miktarının artışı göstermiştir (Jones, 2012).

Asya'da, Çin ve Kore gibi Doğu Asya'daki endüstriyel ülkeler, lastik üretimi için kauçuğu en çok tüketen ülkelerdir. Örneğin, Çin'de 2004 yılında üretilen lastik atıkları sayısı 239 milyon lastiği aşmıştır. Çin'de lastik atıklarının üretimi arttıkça, hükümet bu faydalı hammaddeyi kullanma eğilimindedir, ancak sadece %10'u geri dönüştürülmektedir. Hindistan gibi Güney Asya ve Ürdün gibi Batı Asya'daki gelişmekte olan ülkeler, diğer ülkelere göre daha az lastik atığı üretse de yine de üretilen atık miktarı büyüktür. Hindistan'da yılda yaklaşık 80 milyon lastik atığı üretilmektedir. Ürdün'de ise yıllık lastik atığı üretimi 3 milyon lastiği aşmaktadır. ABD gibi Batı ülkelerinde, lastik atığı üretimi yılda 313 milyon hurda lastiği bulmaktadır, ancak üretilen bu lastiklerin sadece %25'i depolama alanlarına gönderilmektedir. Porto Riko'da ise tahmini olarak beş milyon lastik üretilmektedir, bunların %80'i geri dönüştürülürken geri kalanı depolama alanlarına atılmaktadır (Jagmeet S, Jaspal S, 2015).



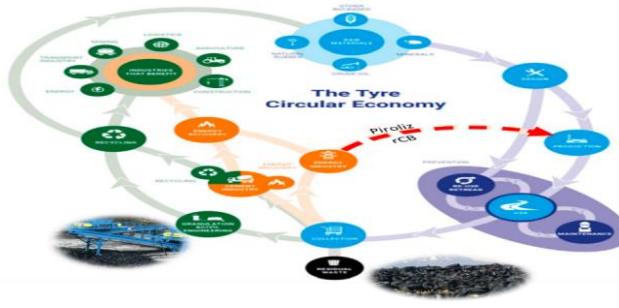
Şekil 2.4. Atık yönetimi hiyerarşisi (T.C Çevre ve Şehircilik Bakanlığı)

2.1.3. Çevresel sorunlar ve tehlikeler

Ömrünü tamamlamış araç lastikleri, çeşitli çevresel sorunlara neden olabilir. Stoklanan veya yasadışı atılan lastikler, toprak ve su kirliliğine katkıda bulunabilir (Green ve ark., 2016). Ayrıca, lastik depolama alanları, yangın riski taşıyan bir çevresel tehdit oluşturabilir (Brown, 2019).

Araç lastikleri, genellikle yoğun kullanım ve aşınma sonucu belirli bir noktada işlevselliğini yitirir. Bu durum, lastiklerin çevresel etkilerini artırır. Atık lastiklerin uygun olmayan bertarafı, toprak ve su kirliliğine katkıda bulunabilir. Lastiklerin içerisinde bulunan kimyasal maddeler, doğal ekosistemleri ve su kaynaklarını olumsuz etkileyebilir. Özellikle büyük lastik depolama alanları, yangın riskini beraberinde getirir. Yangın durumunda, lastiklerin içerdiği kimyasalların serbest kalması çevresel ve sağlık sorunlarına yol açabilir. Bu durum, atık lastiklerin düzenli depolanmasının ve yangın güvenliğinin önemini vurgular. Ömrünü tamamlamış araç lastiklerinin geri dönüşümü, teknik ve ekonomik zorluklar içermektedir. Geleneksel lastik geri dönüşüm süreçleri, enerji yoğun ve maliyetli olabilir. Bu nedenle, daha etkili geri dönüşüm teknolojileri geliştirme çabaları önem taşır. Çevresel sorunları ve tehlikeleri azaltmak için çeşitli çözüm yolları önerilmektedir (Bkz. Şekil 2.5).

Atık lastik geri dönüşüm tesislerinin kurulması ve mevcut teknolojilerin geliştirilmesi, atık lastik yönetimini iyileştirebilir. Ayrıca, lastik üreticileri ve kullanıcılar arasında bilinçlendirme faaliyetleri, sürdürülebilir lastik kullanımını teşvik edebilir.



Şekil 2.5. ÖTL değer zincirine genel bakış (ETRMA Position Paper on Circular Economy)

2.1.4. Ekonomik etkiler ve maliyetler

Atık lastiklerin düzenli bertarafı ve geri dönüşümü, ekonomik olarak önemli bir maliyeti beraberinde getirir (Johnson, 2015). Bu süreçlerin finanse edilmesi ve sürdürülebilir bir şekilde yönetilmesi, endüstri ve yerel yönetimler için önemli bir zorluktur.

Araç lastiklerinin ekonomik analizi, atık yönetimi süreçleri, geri dönüşüm potansiyeli ve bu süreçlerin ekonomi üzerindeki genel etkilerini içermelidir. Atık lastiklerin doğru bir şekilde toplanması, taşınması ve işlenmesi, ekonomik açıdan etkin bir atık yönetimi stratejisinin temelini oluşturur. Bu stratejiler, hem atık lastiklerin ekonomik değerinin korunmasına hem de çevresel etkilerin en aza indirilmesine odaklanmalıdır (Smith ve Johnson, 2017).

Ömrünü tamamlamış araç lastikleriyle ilgili maliyetler, atık lastiklerin toplanması, taşınması, depolanması, geri dönüştürülmesi veya enerji üretimi için kullanılması gibi çeşitli aşamalarda ortaya çıkar. Maliyetler, geri dönüşüm tesislerinin kurulması, teknolojik yeniliklerin benimsenmesi ve çevresel düzenlemelere uyum sağlama gibi faktörlere bağlı olarak değişkenlik gösterir. Bu maliyetlerin doğru bir şekilde değerlendirilmesi, sürdürülebilir atık yönetimi stratejilerinin tasarımında kritik bir rol oynar (Johnson ve ark., 2019).

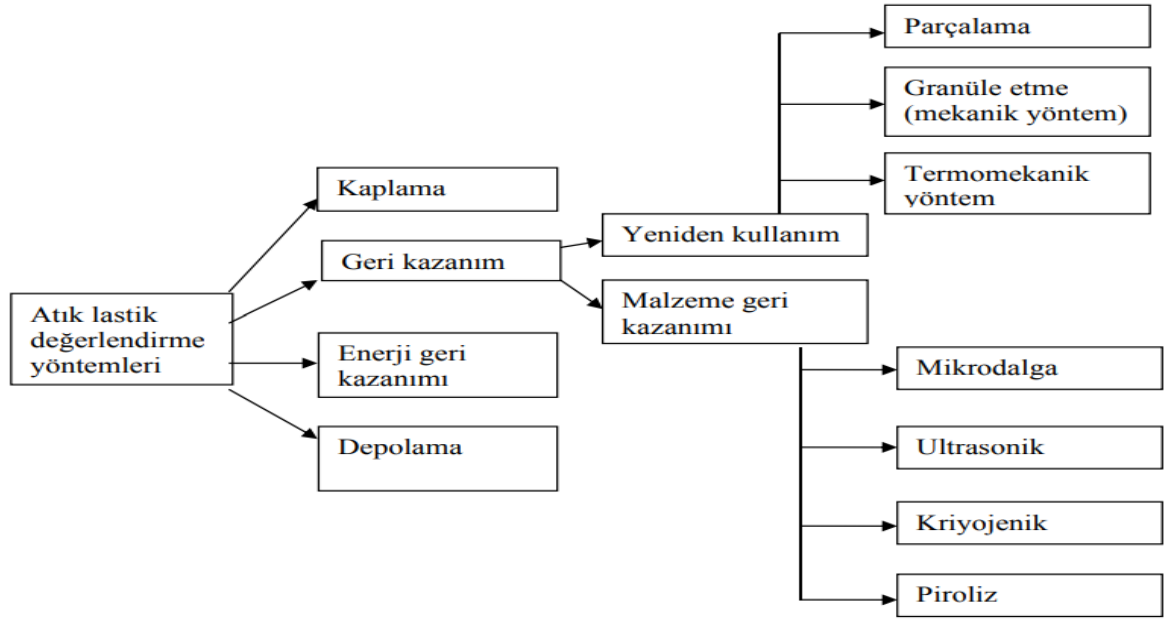
Atık lastiklerin sürdürülebilir bir şekilde yönetilmesi, çevresel sorumlulukları yerine getirmenin ötesinde ekonomik avantajlar da sunabilir. Ancak, bu avantajlar doğru stratejilerin benimsenmesine ve çeşitli paydaşların etkin bir iş birliği içinde olmasına bağlıdır.

2.1.5. Bertaraf yöntemleri

Araç lastikleri, modern ulaştırma sistemlerinin vazgeçilmez bir parçası olmasına rağmen, bu lastiklerin ömrünü tamamladıktan sonra ortaya çıkan bertaraf süreçleri, çevresel ve ekonomik açıdan kritik öneme sahiptir. Bu çalışma, ömrünü tamamlamış araç lastiklerinin bertaraf edilmesine odaklanarak, mevcut bertaraf yöntemlerini inceleyecek ve bu yöntemlerin çeşitli yönlerini değerlendirecektir. Bertaraf yöntemlerinden biri olarak geri dönüşüm, atık lastiklerin malzeme olarak tekrar kullanılmasını sağlar. Bu süreç, lastiklerin granül haline getirilmesi, yeniden üretime yönlendirilmesi veya çeşitli ürünlerde ikincil hammadde olarak kullanılması şeklinde gerçekleşebilir. Geri dönüşüm, atık lastiklerin çevresel etkilerini azaltmak ve doğal kaynak kullanımını minimize etmek açısından önemli bir rol oynamaktadır (Smith, 2016).

Atık lastiklerin enerji üretimi için kullanılması, termal bertaraf yöntemleri arasında yer alır. Bu süreçler, lastiklerin yakılması veya piroliz adı verilen bir termal işlemle ayrıştırılması yoluyla enerji elde etmeyi amaçlar. Ancak, bu yöntemlerin çevresel etkileri ve yan ürünlerin yönetimi konularında dikkatli bir değerlendirme gerekmektedir (Jones ve Brown, 2018).

Atık lastiklerin depolanması ve çöp sahalarına gömülmesi, geleneksel ancak çevresel açıdan sorunlu bir bertaraf yöntemidir. Bu yöntemler, uzun vadede çevresel kirlilik riski taşıyan metotlar olarak değerlendirilmekte ve sürdürülebilirlik ilkelerine aykırı kabul edilmektedir (Green ve ark., 2020). Tüm fiziksel geri kazanım yöntemlerinin ortak özelliğı, atık malzemenin boyutunun dış etkilerle küçültülmesi ve içerdığı çapraz bağlara zarar verilmesidir. Ancak, bu geri kazanım yöntemlerinin uygulanmasıyla birlikte, çapraz bağlara ek olarak ana zincirdeki C—C bağlarına da belirli bir ölçüde zarar verilebilmektedir. Dolayısıyla, geri kazanım işlemi sonucunda elde edilen ürünün özelliklerinin, başlangıçtaki malzemenin özellikleri ile kıyaslandığında daha düşük olması kaçınılmazdır. Yöntemin uygulanabilirliğı, elde edilen üründen beklentiler ve geri kazanım işleminin maliyeti gibi faktörler göz önüne alınarak değerlendirilir (Acar Bozkurt, 2011).



Şekil 2.6. Atık lastik değerlendirme yöntemleri (Açıkgöz, 2017)

2.2. Piroliz

Piroliz, binlerce yıldır biyokütlelerden kömür üretmek için kullanılmaktadır (Rezaiyan ve Cheremisinoff, 2005). Bu termokimyasal işlem, ısı bozundurma yoluyla kimyasal bağların ayrılmasını sağlayan oksijensiz bir ortamda (inert atmosfer veya vakum). Aynı zamanda piroliz olarak da bilinen termal damıtma veya termaliz, yakma veya gazlaştırma işlemlerinin başlangıcıdır (Buekens, 2006; Wampler, 2007). Geri dönüşüm açısından, piroliz zor geri dönüşüm atıklarıyla başa çıkabilir ve yeniden kullanılabilir ürünler elde edilebilir.

Piroliz, katı atıkları yüksek kalorili yakıtlara, kimyasallara, monomerlere veya diğer değerli maddelere dönüştürmek için bir hammadde geri dönüşümü yöntemidir. Piroliz, uçucu gazları, sıvı ürünleri ve yoğun karbonlu katı ürünleri üretir. Bu karmaşık reaksiyonlara aromatzetme, yoğunlaştırma, izomerizasyon, dehidrojenasyon, kırılma ve dehidrasyon da dahildir (Rezaiyan ve Cheremisinoff, 2005).

Tablo 2.2. Piroliz çıktılarının bileşimi

Ürün	Bileşim	Isıl değer
Gaz	Düşük kükürt içerikli hidrokarbon karışımı	19-45MJ/m ³
Sıvı	Aromatik yağlar	42 MJ/kg
Katı	Karbon siyahı	28-33MJ/kg

Pirolizin çalışma koşulları, ısıtma hızı, uçucuların alıkonma süresi ve sıcaklık gibi birçok farklı sınıflandırmaya tabi tutulabilir. Genel olarak, akışkanlaştırılmış veya sürüklenabilen yatak reaktörlerinde hızlı piroliz meydana gelirken, yavaş piroliz sabit yataklı reaktörlerde meydana gelir. Bununla birlikte, sabit yataklı reaktörlerde hızlı pirolizi gerçekleştirmek de mümkündür çünkü ısıtma hızı ve uçucu maddelerin kalma süresi ayarlanabilir (Buekens, 2006).

Oksidatif piroliz, hidropiroliz, buhar piroliz, katalitik piroliz ve vakum piroliz, ortam koşullarına ve ısıtıcı sistemine bağlı olarak piroliz çeşitli alt kategorilere ayrılabilir (Fairburn ve diğerleri, 1990). Lastik pirolizi, atık lastiklerin katı karbonlu fraksiyon ve uçucu ürünler oluşturmak için bozulmasıyla sonuçlanır. Piroliz reaksiyonları, düşük sıcaklıkta başlar ve malzemenin içeriğine bağlı olarak değişir. Bu reaksiyonlar sırasında gaz, sıvı ve katı ürünler oluşur. Proses parametreleri sıcaklık, reaksiyon süresi, ısıtma oranı ve atmosfer dahil olmak üzere ideal koşulları belirler (Martínez vd., 2013).

Piroliz sırasında belirli sıcaklık aralıklarında farklı reaksiyon grupları ortaya çıkar. Örneğin, 250-520 °C arasındaki piroliz reaksiyonu atık lastiklerin bozundurulmasını içerirken, 600-800 °C arasındaki reaksiyon BTX (Benzen-Toluen-Xylene) ürünlerini etkiler. 750-1000 °C arasındaki reaksiyon ise CO₂, H₂O, O₂ gazları ile pirolitik karbon siyahının gazlaştırma reaksiyonudur (Buekens, 2006). Lastik pirolizi sırasında, piroliz reaksiyon sıcaklığının yanı sıra ısıtma hızı da önemli bir parametredir. Yüksek ısıtma hızları, uçucu maddelerin miktarını artırırken, sıcaklığı da yükseltir. Hızlı piroliz, genellikle yüksek verimli ürünlerin üretildiği etkili bir dönüşüm metodu olarak kabul edilir (Cunliffe ve Williams, 1998; Bridgwater ve Peacocke, 2000).

Piroliz, hidrokarbonların oksijensiz bir ortamda ısınarak kimyasal bağların kırılmasını sağlayan bir termokimyasal işlemdir. Bu süreçte, yüksek sıcaklıkların etkisiyle mevcut kimyasal bağlar kopar ve düşük moleköl ağırlığına sahip yeni bileşiklerin oluşumuna neden olur. Isıl bozundurma ile ilk aşamada katı ve gaz ürünler elde edilir. Daha sonra elde edilen gaz ürün, yoğunlaştırılarak sıvı ve gaz haline getirilir. Sıvı ürün, suda çözünen fraksiyon ve yağ fraksiyonu olarak iki kısma ayrılır, ancak lastik pirolizinde genellikle suda çözünen fraksiyon, yağ fraksiyonuna göre daha düşüktür (Yakaboylu, 2010).

Piroliz işleminde etkili olan temel parametreler şunlardır:

- Isıtma hızı
- Basınç
- Sıcaklık
- Katalizör kullanımı ve seçimi
- Ürünlerin tepkime sırasında alıkonma süresi
- Reaktör tipi

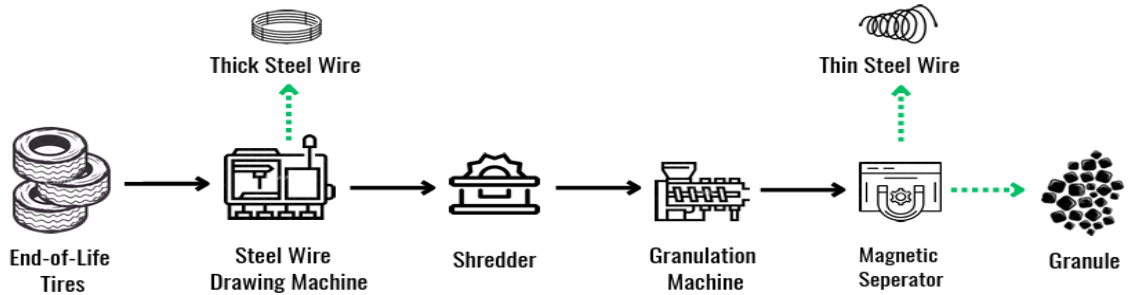
Piroliz işlemi, çalışma koşullarına bağlı olarak düşük sıcaklıkta pirolizden yüksek sıcaklıkta pirolize, düşük basınçta pirolizden yüksek basınçta pirolize ve düşük ısıtma oranlı pirolizden yüksek ısıtma oranlı pirolize kadar farklı alt kategorilere ayrılabilir.

Sıcaklık arttıkça, piroliz işlemi sırasında oluşan sıvı ürün, gaz ürününe dönüşerek katkıda bulunur. Isıtma oranının düşük olması, düşük sıcaklıkta ve uzun alıkonma sürelerinde katı ürün veriminde bir artışa neden olur. Sıvı ürün, orta sıcaklıklarda düşük basınç altında artar. Vakum altında yapılan pirolizde ise, tepkime süresinin kısa olması nedeniyle istenmeyen ikincil reaksiyonların oluşma ihtimali azalır.

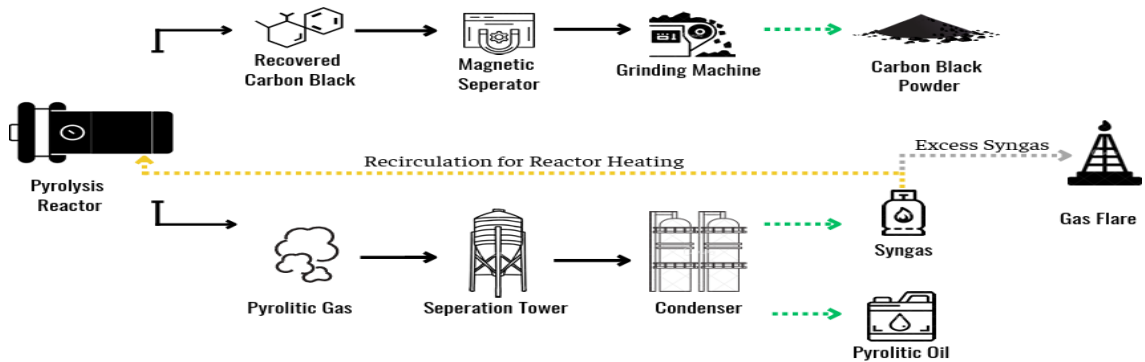
Atık lastik pirolizinde oluşan katı, sıvı ve gaz ürünler arasında katı ürün genellikle karbon siyahı veya "char" olarak adlandırılır. Bu char, lastik üretiminde kullanılan karbon siyahı, elastomerlerin bozunmasıyla oluşan char ve lastiğin içerdiği inorganik maddelerden meydana gelir. Yapılan araştırmalar, elastomerlerin char dönüşümünün genellikle %4'ten az olduğunu ve bu char içerisinde inorganik maddenin bulunmadığını göstermiştir. Sıvı ve gaz ürünleri ise, lastik içindeki organik maddelerin ısı bozunması sonucunda ortaya çıkar.

Yüksek sıcaklık, gaz ürünlerinin bir kısmının sıvı ürüne dönüşmesine neden olur, bu sıvı ürünün bir kısmı yoğunlaşarak sıvı yakıtı oluştururken, diğer kısmı gaz ürününü oluşturur (Yakaboylu, 2010).

Piroliz uygulamalarının çoğu, genellikle büyük miktarda karbon siyahı elde etmeyi amaçlar. Bu süreçler arasında en bilineni Tosco-II yöntemidir. Tosco-II yönteminde, atık lastikler 480-549 °C arasında pirolize edilir. Bu işlem sonucunda elde edilen yağ buharı bir fraksiyonlayıcıda yoğunlaştırılır ve sıvı yakıt olarak kullanılır. Oluşan gaz, seramik bilyaları ısıtmak için direkt olarak yakılır. Bu yöntemle çalışan bir pilot tesis, günde 13,5 ton atık lastiği pirolize ederek 0,5-0,6 ton yağ, 1270-1540 kg karbon siyahı ve 190-220 kg çelik elde etmektedir. Elde edilen karbon siyahı, ayrıştırıldıktan sonra pellet haline getirilerek kullanıma hazırlanır. Ancak, elde edilen karbon siyahının takviye edici özelliklerinin düşük olması nedeniyle genellikle sadece dolgu maddesi olarak kullanılması uygun görülmektedir (Acar Bozkurt, 2011).



Şekil 2.7. Granül hazırlama ünitesi (Era Çevre Teknolojileri A.Ş.)



Şekil 2.8. Piroliz tesisi (Era Çevre Teknolojileri A.Ş.)

2.2.1. Pirolizin avantajları ve dezavantajları

Yanma-yakma, piroliz atık değerdendirmesi için gerçekten etkili bir yöntem olarak görülüyor, bu nedenle öncelikle zararlı bir işlem olarak görülebilir. Bununla birlikte, atık lastik piroliz ürünleri kolayca retilerilir ve daha sonra çeşitli amaçlara göre farklı fiyatlarla satın alınabilir. Sıvı yakıt, atık lastik pirolizinin ana ürünüdür ve depolama, nakliye ve taşıma işlemlerini kolaylaştırır (Williams ve diğderleri, 1995; Cunliffe ve Williams, 1998). Bununla birlikte, bir piroliz tesisindeki çıkış gazlarının hacmi, yanma işleminin hacmine göre işlenmiş olan hammadde tonundan çok daha azdır. Bu, gaz üretimini önemli ölçüde azalttığı için önemli bir avantajdır (Sinn ve diğderleri, 1976; CEPA, 2006). Düşük sıcaklıklar ve indirgeme koşulları, yakma tesislerinde dioksinler, dibenzofuranlar ve termal NOx oluşumunu önemli ölçüde azaltır.

Piroliz, yakıtlarda kükürt gibi çok sayıda safsızlığın yanmadan önce ayrılmasını sağıar. Aslında, lastikte bulunan yaklaşık %90'lık kükürt ağırlığının %20'si sıvı fraksiyonlarda kalabilir ve kalan %70'i katı fraksiyonlarda kalabilir (Sinn ve diğderleri, 1976; Rezaiyan ve Cheremisinoff, 2005).

Fiziksel ve kimyasal açıdan, lastik pirolizinden elde edilen ürünler, yanma veya gazlaştırma gibi alternatif termokimyasal işlemlerden elde edilen ürünlerden daha karmaşıktır. Bu nedenle, atık lastik pirolizinin endüstride yanma yöntemi olarak kabul edilmediğı açıktır. Piroliz, AB tarafından yakma olarak kabul edildiğı için yasama engelleri nedeniyle bir diğder önemli sorundur. Yakma tesisi, ısı geri kazanımına bakılmaksızın atıkların ısıl işlenmesine yönelik herhangi bir tesistir. Bazı yazarlar ayrıca, sıvı pazarının sınırlı olduğunu ve katı fraksiyonların olmaması nedeniyle atık lastik pirolizinin endüstriyel işlemlerde yaygın olmadığını ima ediyor. Elde edilen ürünlerin pazarlanması, atık lastik piroliz işleminin büyük lkte ekonomik olabilmesi için gereklidir (Bouvier ve Gelus, 1986; Clark ve diğderleri, 1993; Jang ve diğderleri, 1998; Roy ve diğderleri, 1999; Pakdel ve diğderleri, 2001; Chan ve diğderleri, 2011).

Piroliz işlemi hem teknik hem de çevresel olarak kabul edilebilir olsa da ekonomik olarak kabul edilebilirliği açıkça üç ana türetilmiş ürünün olası kullanımına bağılıdır. Prolitik sıvı,

geleneksel olarak üretilen ham petrol ile rekabet edebilecek bir fiyata sahip olmalıdır. Bu, küresel enerji durumu göz önüne alındığında, pirolizin ekonomik olarak gerçekleştirilebilmesi için kritik olabilir. Katı fraksiyonun yüksek seviyedeki kül içeriği (yabancı madde) nedeniyle karbon siyahı olarak pazarlanması da bir sorundur. (Murillo ve diğerleri, 2006). Pirolitik karbon siyahının %10-15 kül içeriği, yeni lastiklerin takviye özelliklerini azaltır (Clark, vd., 1993).



Şekil 2.9. Son ürün karbon siyahı kazanımı döngüsü (Era Çevre Teknolojileri A.Ş.)

2.2.2. Karbon içerikli ürünler

Karbon, çeşitli allotropik modifikasyonlarda bulunur ve beş temel formu vardır: karbon, fuleren, nanotüpler, non-grafit karbon, grafit ve elmas (Çeçen, 2014). Bu farklı allotropik yapılar, karbonun çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler.

Karbonun allotropik modifikasyonları, bilim dünyasında geniş bir ilgi uyandırmıştır. Karbon esaslı nano malzemeler, bu allotropik formların özelliklerinden kaynaklanan benzersiz özelliklere sahiptir. Yüksek mukavemet, korozyona karşı mükemmel direnç, olağanüstü elektriksel ve termal iletkenlik, kararlılık gibi özellikler, karbon esaslı nano malzemelerin çeşitli uygulamalarda kullanılmasını mümkün kılar (Brown, R. J. C., 2017).

Bu farklı allotropik modifikasyonlar, nanoteknoloji, malzeme bilimi ve diğer pek çok alan için önemli potansiyeller sunmaktadır. Karbon nanotüplerin elektriksel iletkenlikleri nedeniyle elektronik alanında kullanılması, fulerenlerin tıp alanında taşıyıcı sistemler olarak değerlendirilmesi ve grafitin endüstriyel uygulamalardaki rolü, karbonun bu çeşitli formlarının geniş bir uygulama yelpazesi ile ilişkilendirilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle, karbonun allotropik modifikasyonları, modern bilimin ve teknolojinin birçok alanında önemli bir araştırma ve geliştirme odak noktası olmuştur.

2.2.3. Karbon siyahı

Karbon siyahı, organik maddelerin eksik yanması sonucu üretilen ve muhtemelen antik çağlarda, yanmış bir malzemenin yakınındaki nesnelerde siyah bir madde birikimini gözlemleyerek ilk kez fark edilen bir maddedir. İlk uygulamaları şüphesiz bir siyah pigment olarak olmuş olup, Çinliler ve Hintliler tarafından M.S. üçüncü yüzyılda mürekkeplerde bir renk olarak rapor edilmiştir. Karbon siyahının potansiyel olarak lastikte kullanışlı olabileceği keşfedilene kadar, bu madde ilk kez yirminci yüzyılın başlarında kauçukla karıştırılmıştır. Karbon siyahının lastikteki fiziksel özellikleri önemli ölçüde iyileştirme yeteneğine sahip olması (genellikle takviye olarak adlandırılır), bugün en büyük pazarını oluşturan yani lastik endüstrisinde kullanılmasına neden olmuştur (Modern Dispersions Inc., 2011).

Karbon siyahı, tarihsel olarak en eski üretilmiş malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir. Özellikle on dokuzuncu yüzyılın başlarında gerçekleşen keşfi, doğal kauçuğu takviye etme ve lastiklerin ömrünü önemli ölçüde artırma potansiyeliyle karbon siyahını modern çağa taşımıştır. Günümüzde, karbon siyahı modern yaşamın birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kozmetik ürünlerinden gazete mürekkeplerine, renklendirme yardımcı maddelerinden pigmentlere kadar geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir (Modern Dispersions Inc., 2011). Ayrıca, çeşitli malzeme gruplarında fiziksel, elektriksel ve optik özellikleri geliştirmek amacıyla kullanılmaktadır.

Karbon siyahı üretimi için kullanılan üç temel yöntem şunlardır: fırın prosesi, kanal prosesi ve asetilen prosesi. Fırın prosesi, dünya genelinde karbon siyahı üretiminin %80'ini oluşturan

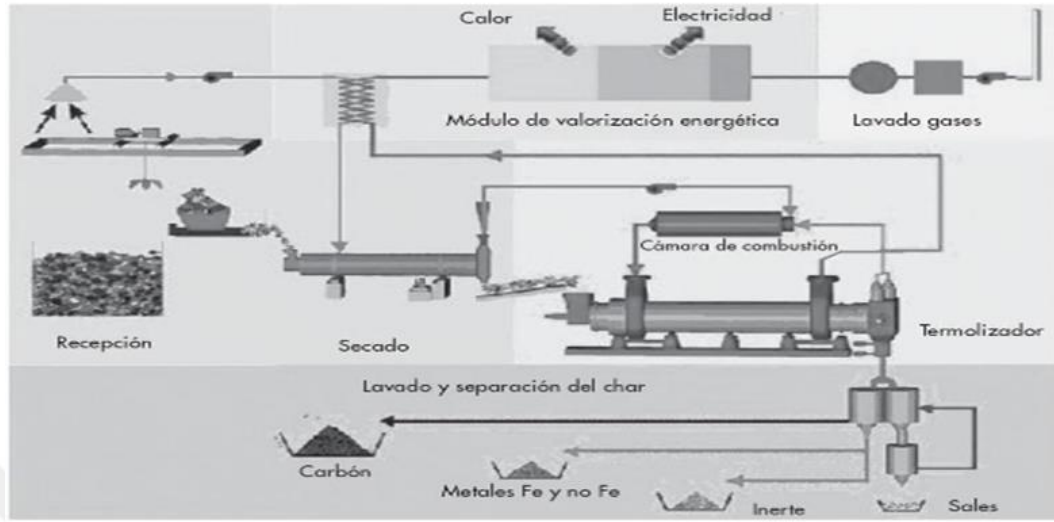
en yaygın yöntemdir. Her bir proses tarafından üretilen karbon siyahı türleri, özgün özelliklere sahiptir. Örneğin, asetilen prosesi düşük yapılı karbon siyahı üretirken, kanal prosesi ürünleri daha yüksek grafit içeriğine sahiptir. Bu farklılıklara rağmen, tüm bu prosesler, kontrollü bir atmosfer ortamında yakıtın yakılmasını içerir. Genellikle işlem sıcaklıkları 800 °C ila 1200 °C arasında değişir (Modern Dispersions Inc., 2011).

Karbon siyahının üretim süreci, özellikle fırın siyahı için tercih edilen hammadde olan yüksek aromatik hidrokarbon içeren ağır yağ ile ilişkilidir. Aromatik biçim, en yüksek karbon-hidrojen oranını sağlar, böylece karbonu maksimum düzeye çıkarır ve karbon siyahının verimliliği bakımından en etkili olanıdır. Karbon siyahının fayda ve ekonomik değeri, karbon kimyası, yüzey enerjisi ve parçacık fiziksel özellikleri gibi karmaşık bir karışımla belirlenir.

Karbon siyahı, genellikle %95'ten fazla saf karbon içeren ve az miktarda oksijen, hidrojen ve nitrojen içeren bir yapıya sahiptir. Üretim sürecinde, 10 nm ile yaklaşık 500 nm boyutlarında karbon siyahı parçacıkları üretilir. Yoğunluğu 1,7 ila 1,9 g/cm³ arasında değişebilir. Kauçuk ürünlerinde kullanılan karbon siyahı, ASTM D1765 standardına göre sınıflandırılmıştır ve bu standarda göre yüzey alanı değerleri belirlenmiştir (Carry Company Inc., 2014).

Karbon ve karbon siyahı, organik maddelerin yanması sürecinde ortaya çıkan karbon bazlı bileşenlerdir. Bu iki malzeme arasındaki farklılıkların anlaşılması, özellikle endüstriyel uygulamalarda önemlidir.

Karbon, elementler arasında en geniş kullanım alanına sahip olan bir elementtir. Doğada grafit, elmas, kömür ve diğer formlarıyla bulunabilir. Karbonun atomik yapısı ve kristal formu, bu elementin çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler kazanmasına olanak tanır (Smith, 2000).

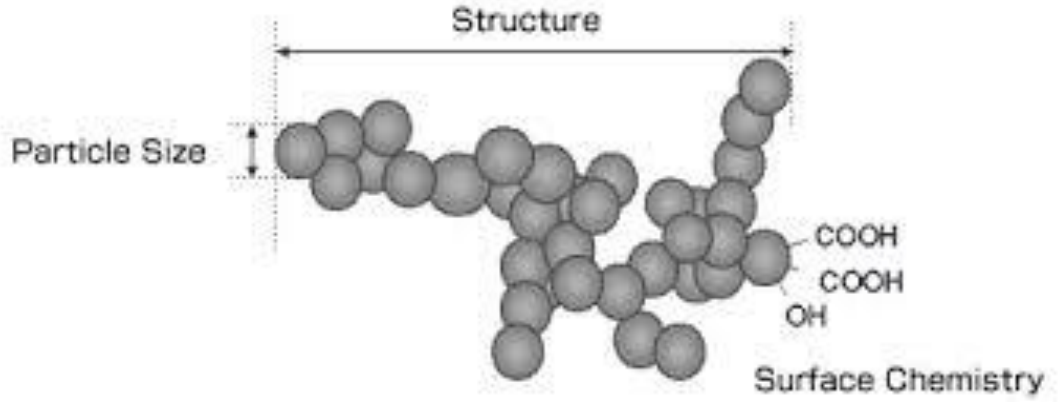


Şekil 2.10. Karbon siyahı üretim prosesinden bir kesit (T. Malkow, 2004)

Karbon siyahı, organik maddelerin eksik yanması sırasında üretilen bir karbon türevidir. Özellikle lastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan karbon siyahı, fiziksel özellikleri güçlendirmek ve mukavemeti artırmak için lastik bileşimlerine eklenir. Ayrıca, karbon siyahının elektriksel iletkenlik özellikleri de dikkate değerdir (Jones, 2012).

Karbon ve karbon siyahı arasındaki temel fark, karbonun doğada bulunan bir element olması ve çeşitli formlarda varlığını sürdürmesidir. Öte yandan, karbon siyahı, özel üretim süreçleriyle elde edilen bir karbon türevidir ve genellikle endüstriyel uygulamalarda kullanılır (Brown, 1998).

Şu anda dünya çapında yaklaşık 8,5 milyon metrik ton karbon siyahı yılda 11,6 milyon metrik tonluk dünya talebinin bir parçası olarak lastiklerde kullanılmaktadır. Tipik bir lastik karbon siyahı içerir ve genellikle lastiğin belirli bir bileşeninin takviye gereksinimlerine bağlı olarak farklı kalitelerde karbon siyahı içerir. Elbette, karbon siyahı lastikleri güçlendirmek ve bileşikte bir maliyet azaltma ajanı olarak kullanma yeteneği nedeniyle, karbon siyahı aynı zamanda lastik olmayan birçok uygulamada da kullanılır.



Şekil 2.11. Karbon siyahının yüzey kimyası (Mitsubishi Chemical Corporation, 2006)

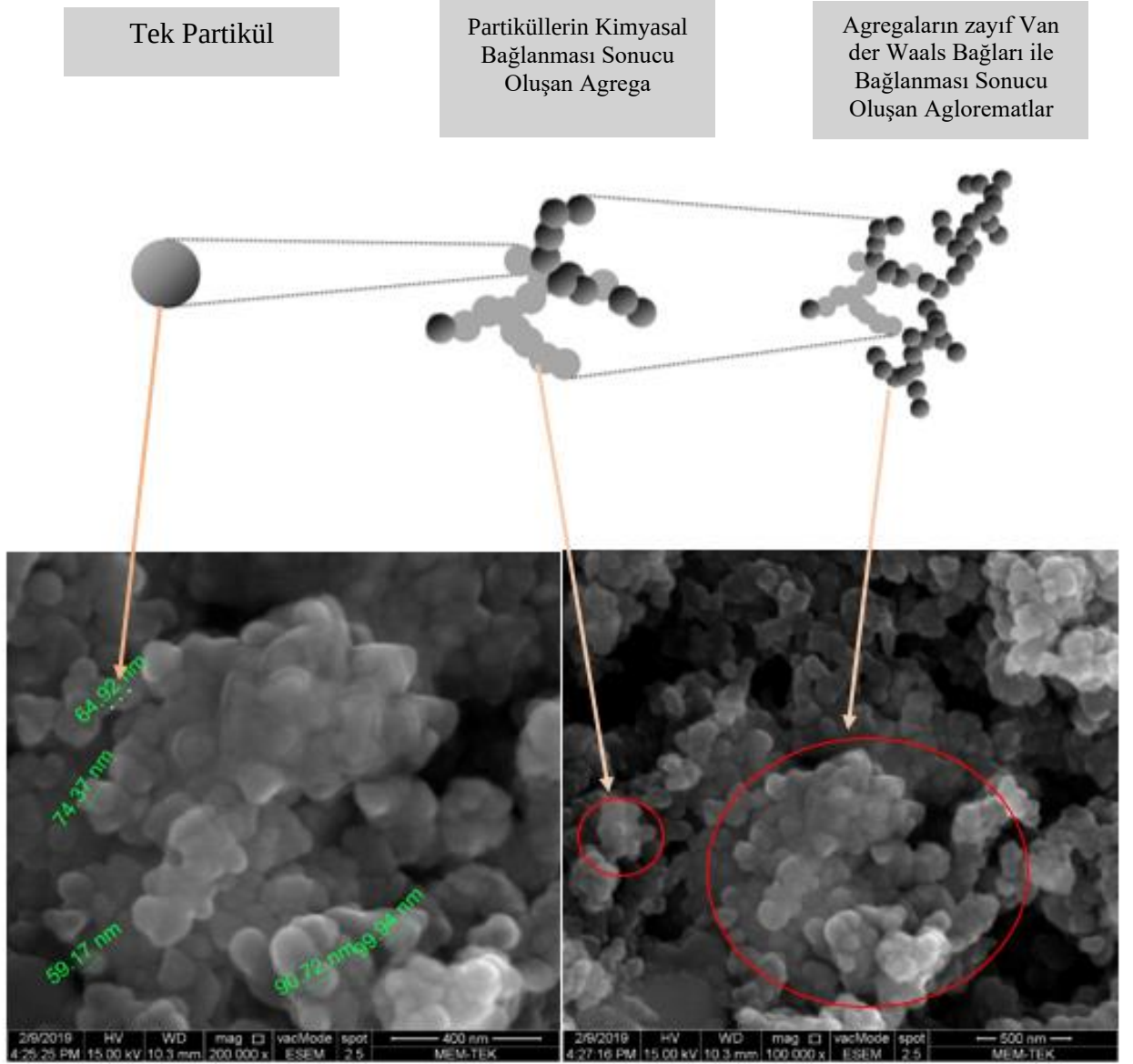
Karbon Siyahı, katı karbonun ticari bir formudur ve yüksek kontrol derecesine sahip proseslerde spesifik karbon agregalarının oluşturulması ile üretilirler. Bu agregalar proses tipi ve üretim parametrelerine göre;

- Partikül Boyutu
- Agregat Boyutu
- Biçim
- Porozite
- Yüzey Kimyası gibi

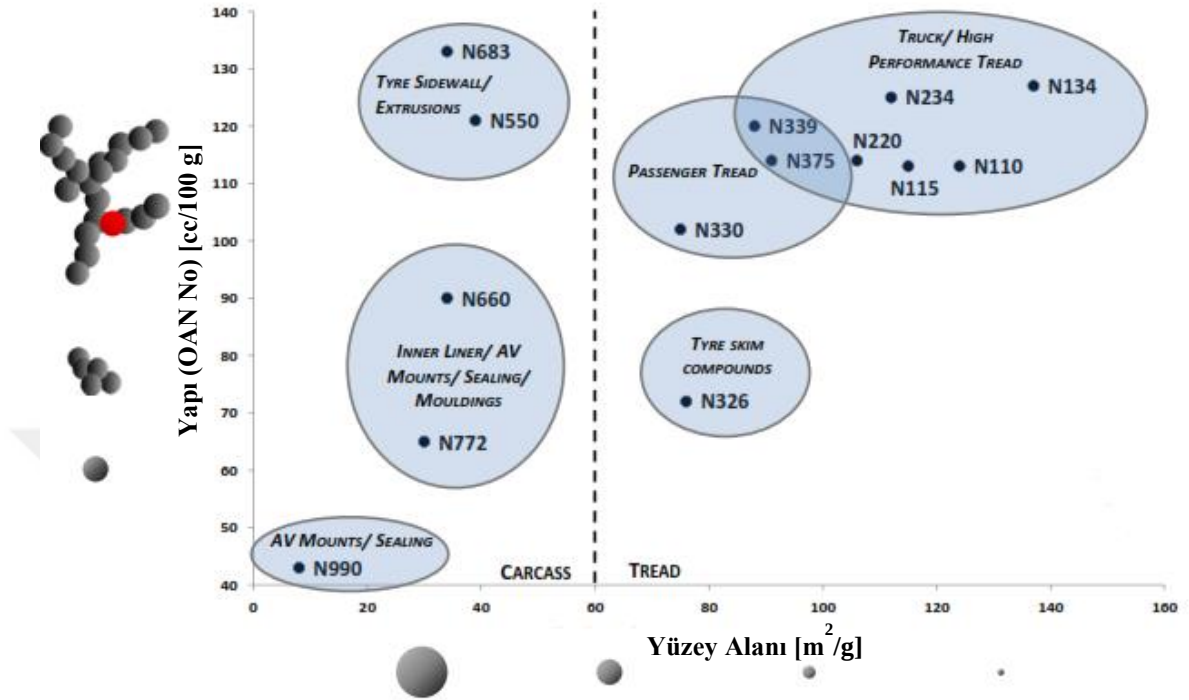
Parametreler açısından farklılık gösterir. Karbon Siyahı min. %95 oranında saf karbon içerir. Kalan kısım ise oksijen, hidrojen ve azot gibi elementlerden oluşur. Karbon siyahının tek partikül boyutu 10-500 nm olup kalitesini belirleyen boyut tek partiküllerin oluşturduğu zincir benzeri yapıdaki agregalardır.



Şekil 2.12. Karbon siyahı



Şekil 2.13. Karbon siyahı Sem görüntüsü (Era Çevre Teknolojileri A.Ş.)



Şekil 2.14. Karbon siyahı kalitesi

2.2.4. ÖTL nin geri dönüşümden elde edilen karbon siyahı (r(CB))

Erzincan'daki ERA Çevre tesisi, Ömrünü Tamamlamış Lastik (ÖTL) geri dönüşümünü gerçekleştirmektedir. ÖTL geri dönüşümü, ömrünü tamamlamış araç lastiklerinin parçalanması ve oksijensiz bir ortamda parçalarına ayrılması yoluyla yeniden kullanılabilir hammaddeler (piroliz gazı veya karbon siyahı) haline getirilmesi sürecidir. ÖTL geri dönüşümü hem çevreyi korumak hem de değerli ham maddeleri geri kazanmak için çok önemlidir. ÖTL geri kazanımı, ham madde veya yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılır. ERA Çevre Teknolojileri firması, atık lastiklerden yağ, gaz ve karbon siyahı üretmek için patentli sürekli akış pirolizini kullanır. Dizel motorlar, üretilen yağdan elektrik üretmektedir.

Dünyada ÖTL'yi hammadde olarak kullanan ilk elektrik santrali Erzincan'dadır. Piroliz işlemi sonucunda üretilen değerli karbon siyahı, Türkiye'nin dünyanın beşinci büyük ithalatçısı olduğu ve birçok sektörde kullanılmaktadır. Bu ürün, ERA Çevre tarafından "Green Carbon Black" markasıyla çeşitli sektörlerde satılmaktadır.



Şekil 2.15. Karbon siyahı kullanım alanları

GERİ DÖNÜŞÜM KARBON SİYAHİ

(Recovered Carbon Black – r(CB))

GTİP NO: 28.03.00

r(CB) kullanım alanları:

- Lastik Sanayi
- Konveyör Bant Yapımı
- Kauçuk Sanayi
- Boya Sanayi
- Araba Parçaları Sanayi
- Asfalt Malzemesi
- Topraklama Direnç Düşürücü
- İnşaat Sektörü vb.

2.2.4.1. Karbon siyahının avantajları r(CB)

Dünya çapında, çevre dostu bir yöntem olan piroliz yoluyla üretilen Geri Dönüşüm Karbon Siyahı (rCB), geleneksel üretim yöntemleriyle üretilen Karbon Siyahı (CB) yerine kullanılması önemli ölçüde artmıştır. Konvansiyonel üretim yöntemleriyle CB üretilirken CO₂ emisyonlarının yüksek olması bunun en önemli nedenidir. Ağır petrol türevlerinin kısmi yanması, 1 ton CB üretmek için 2 ton ağır petrol türevi yağ gerektirir ve 3,67 ton CO₂ emisyonuna neden olur.

Karbon ayak izini azaltmak için r(CB), küresel alıcı firmalar tarafından alternatif bir ürün olarak görülmektedir. Örneğin, Michelin 2048 yılına kadar lastik üretiminde %80 geri kazanılmış karbon siyahı kullanmayı hedefliyor.

Ülkemizde üretimi neredeyse olmayan ve yıllık yaklaşık 200 Milyon \$'lık ithalatı yapılan bir ürün olan Karbon Siyahı, yakın zamanda kısmi olarak atıktan elde edilmiş bu ürünle ikame edilebilecektir.

2.2.4.2. Karbon siyahının özellikleri r(CB)

r(CB) kalitesini etkileyen en önemli faktör lastik girdisinin özellikleridir.



Şekil 2.16. Karbon siyahı ve lastik bileşenleri

2.2.4.3. Geri dönüşüm karbon siyahında aşılması gereken sorunlar r(CB)

- Yüksek kül miktarı
- Yüksek yağ ve diğer organik içeriği
- Görece yüksek nem miktarı
- Tanecik morfolojisi
- Yüzey aktivitesinin düşüklüğü
- Partikül boyut dağılımı

Tezin tüm çalışma adımlarında Era Çevre Teknolojileri A.Ş. ait Erzincan fabrikasında üretimi gerçekleştirilen geri dönüşüm karbon siyahı kullanılacaktır.

Karbon siyahı, karbonun farklı allotropik modifikasyonlarından biri olarak, geniş bir uygulama yelpazesine sahip olan özel bir malzemedir. Bu tezde, karbon siyahının analitik uygulamalarda gösterdiği adsorpsiyon özellikleri üzerine odaklanılacaktır. Bu özellikler, karbon siyahının çeşitli alanlarda kullanılmasında önemli bir rol oynamaktadır

Karbon siyahının adsorpsiyon özellikleri, genellikle elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerindeki ışığı nasıl emdiğini ve bu Emilimi nasıl yansıttığını içerir. Karbon siyahının bu özellikleri, özellikle ultraviyole (UV-VIS) bölgelerde önemli ölçüde değişiklik gösterir. UV bölgesindeki absorpsiyon, karbon siyahının elektronik yapısı ve enerji seviyelerine bağlı olarak değişir. Bu özellikler, karbon siyahının analitik uygulamalardaki kullanımını etkiler. (Johnson, 2020).

2.3. Nanobilim ve Nanoteknoloji

Nano Yunanca'da "cüce" anlamına gelir. Bu örnek milyarda birini tanımlar. Nanometre, milimetrenin milyonda biri veya metrenin milyarda biri anlamına gelir. Nanopartikül (NP) büyüklükleri genellikle 1 nm ile 100 nm arasında değişmektedir. Nanoyapılar yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} m) karşılık gelmektedir. İnsan saç teli çapının 100.000 nanometre olduğu düşünüldüğünde, ölçeğin ne kadar küçük olduğu açıktır.

Fizik, kimya, biyoloji, elektronik, malzeme, uzay, endüstri ve mekanik gibi çok çeşitli alanlarda kullanılan nanoteknoloji olarak bilinen bir bilim dalıdır. Nanopartikül teknolojisi

ile ilgili araştırmalar 1800'lerde başladı. Faraday, monodispers altın kolloid üreten ilk kişi olmuştur. Özellikler, son yirmi yılda 1-20 nm arasında çalışma hızını artırarak çeşitli alanlarda fark yarattı (O'Brien, 2001).

Büyük parçacıklardan nano boyutlara inildikçe fiziksel ve kimyasal özellikler değişmeye başlar. Erime noktası ve dielektrik sabiti gibi yeni fiziksel özellikler, düşük alan/hacim oranının bir sonucu olarak ortaya çıkar (Parham, 2009). Hosokawa'ya (2007) göre, "boyut etkisi", bu fiziksel, optik, elektronik ve mekanik özelliklerin nasıl değiştiğini ifade eder. (Qian, 2004) göre, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik olarak değil, kuantum olarak tanımlanmaktadır. Tanecik büyüklüğü nanometrenin altında olan seramik, tipik olarak kırılğan bir malzeme olduğu için kolayca parçalanabilir ve şekillendirilebilir. 1 nm büyüklüğünde bir altın tanesi kırmızıdır.

Kompozit malzemeler, nano malzemeleri içerdikinde daha iyi performans gösterirler. Nanopartiküllerin en büyük dezavantajı, küçük boyutlarından ve geniş yüzey alanlarından dolayı agregasyona uğramalarıdır.

Nanopartiküller, yapıldıkları malzemeye göre üç ana kategoriye ayrılır: metalik, yarı iletken ve polimerik. Metalik nanopartiküllerden oluşan manyetik nanopartiküller mıknatısa karşı duyarlıdır (Wen-Tso, 2006).

Günümüzde nanoteknolojinin amaçları şunlardır:

- a) Nanometre ölçekli yapıların analizi ve imalatı,
- b) Nanometre ölçekli yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- c) Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,
- d) Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
- e) Daha farklı ve üstün mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özelliklere sahip materyal ve sistemlerin geliştirilmesi,
- f) Daha dayanıklı, daha hafif, daha hızlı yapılar,
- g) Daha az malzeme ve enerji.

2.3.1. Manyetik nanopartiküller

Manyetit temelli nanoparçacıklar, manyetik alanlar oluşturarak manipüle edilebilen bir nanoparçacık sınıfıdır. Bu parçacıklar genellikle iki bileşenden oluşur; manyetik olan bir malzeme, genellikle demir, nikel ve kobalt ve işlevselliğe sahip bir kimyasal bileşen. Nanoparçacıkların çapı 1 mikrometreden küçüktür. Daha büyük mikro boncukların çapı 0,5–500 mikrometredir. Bir dizi bireysel manyetik nanoparçacıktan oluşan manyetik nanoparçacık kümeleri, çapı 50-200 nanometre olan manyetik nano boncuklar olarak bilinir. Manyetik nanoparçacık kümeleri, manyetik nano zincirlere daha fazla manyetik birleşimleri için bir temel oluşturur. Manyetik nanoparçacıklar, biyotıp, nano materyal bazlı katalizörler ve dokuya özel hedefleme, manyetik olarak ayarlanabilen kolloidal fotonik kristaller, manyetik rezonans görüntüleme, mikroakışkanlar, manyetik parçacık görüntüleme dahil olmak üzere katalizde potansiyel kullanım görebilecek çekici özelliklere sahip oldukları için günümüzde pek çok araştırmaya konu olmuşlardır (Fouad Sabry,2021).

2.3.2. Demir oksit özellikleri

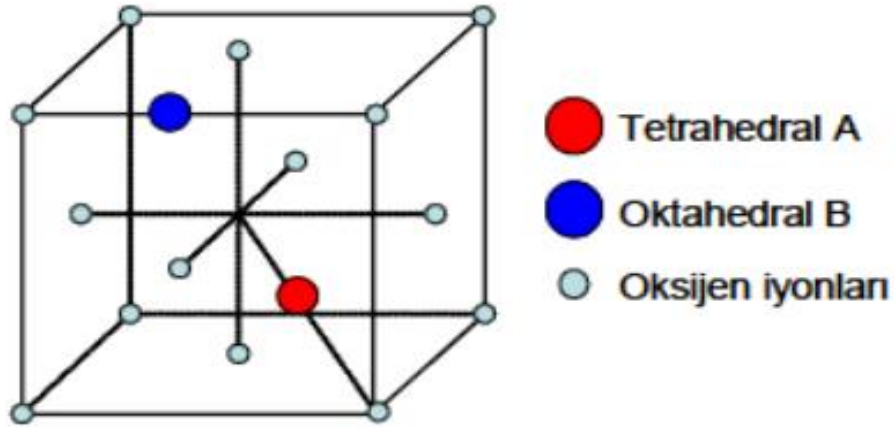
Demir (III) ile oksijenin tepkimesi sonucu doğada yaklaşık 16 farklı demir oksit türü bulunmaktadır. Bu türlerin en bilinenleri alfa demir oksit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) olarak da adlandırılan hematit, gama demir oksit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) olarak bilinen maghemit ve manyetit (Fe_3O_4)'tir. Demir oksitler hem uygun maliyetli olmaları hem de yaygın bulunmaları nedeniyle birçok alanda kullanılır. Özellikle katalizör ve pigment olarak birçok biyolojik ve jeolojik süreçte değerli ajanlar olarak öne çıkarlar. Endüstriyel, ticari ve teknolojik kullanımlarının yanı sıra bilimsel araştırmalar için de tercih edilen maddelerdir. Bu çok yönlülük, araştırmacıları ince demir oksit kristalleri ve tozları üretmeye teşvik etmektedir. Bu parçacıkların bazıları, ferromanyetik özellikleri sayesinde yarı iletken, manyetik ve süpermanyetik özellikler gösterir (Hussain, A. ,2016).

Demir oksitler, manyetik özellik gösterebilen ferromanyetik bileşiklere dahildir. Bir manyetik alanda bulunduğu bu manyetik özelliklerini sergileyebilirler. Kontrollü boyut ve kristal yapısıyla üretildiklerinde bu manyetik özellik, birçok uygulama için çok değerlidir.

İnce demir oksit parçacıkları, manyetik rezonans görüntüleme (MRI) gibi tıbbi uygulamalarda hem manyetik özellikleri hem de düşük toksisiteleri nedeniyle tercih edilmektedir. Büyük boyutta demir oksitin kullanımları ve tepkileri önem taşır. Ancak, makro ve nano ölçekte daha küçük boyutlara sahip olduklarında, bazen alev alabilirler. Demir oksit, bir yarı iletken olarak, sıcaklık arttığında direnci azalan bir madde özelliğine sahiptir. Bu özellik, α -Fe₂O₃ ün bazı sensörlerde kullanılmasını sağlamıştır. İdeal demir oksit tozlarını elde etme amacıyla birçok farklı üretim yöntemi geliştirilmiştir (Phull, A. R.,2016).

2.3.3. Manyetit kristal yapısı ve manyetik özellikleri

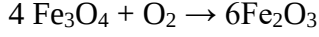
Manyetit (Fe₃O₄), ters spinel kristal yapıya sahiptir ve oksijen iyonlarının her üç eksen boyunca birbirine karşı pozisyonlarda düzenli olarak küp içinde bulunduğu bir kübik birim hücre merkezi şeklindedir. Birim hücrede 56 atom bulunur: 32 O²⁻ anyonu, 16 Fe³⁺ katyonu ve 8 Fe²⁺ katyonu. Manyetin kimyasal formülü Fe₃O₄ olsa da esas olarak FeO.Fe₂O₃ olarak bilinir. Fe³⁺ ve Fe²⁺ iyonlarının hepsi ve kalan yarısı ters spinal yapıda oktahedraldir.



Şekil 2.17. Manyetitin ters spinal kristal yapısı (Cornell RM, Schertmann U.,1991)

Manyetit elektron konfigürasyonu, net manyetik momentler veren eşlenmemiş 3d elektronlarını içermektedir. Tetrahedral düzenlenmiş Fe³⁺ iyonlarının spinleri ve oktahedral düzenlenmiş Fe³⁺ ve Fe²⁺ iyonlarının spinleri ters paralel ve eşit olmayan bir büyüklüktedir.

Manyetit havada kolayca maghemite oksitlenir. Maghemit sadece az manyetik özelliğe sahip ferrimanyetiktir. Fakat 300°C'den büyük sıcaklıklarda manyetit hematite oksitlenir.



Hematit antiferromanyetiktir, bu nedenle bu dönüşüm bazı uygulamalarda göz önünde bulundurulabilir.

Manyetit nanopartiküllerin yüzey özellikleri ve kimyası, kullanım ve özellikleri nedeniyle çok önemlidir. Manyetitin sudaki dispersiyonu, çözeltinin pH'ına bağlıdır. Manyetit 6.8 izoelektrik noktasına sahiptir. Sterik stabilizasyonu veya izoelektrik noktasının sitrat veya silika ile değiştirilmesi, manyetit nanopartiküllerin elektrostatik çift tabaka oluşturmalarını sağlar. Udo Schwertmann'a (2000) göre, kararlı bir manyetik kolloidal sıvı oluşturmak için demir oksit nanopartiküllerin kararlı hale getirilmesi çok önemlidir.

2.3.4. Manyetit sentez yöntemleri

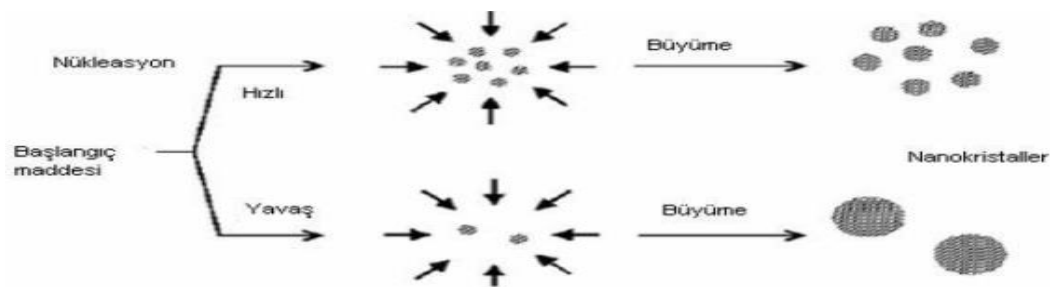
Çok farklı boyutlarda sentezlenmesi mümkün olan nanoparçacıklar çok geniş bir kullanım yelpazesine sahiptirler. Manyetik nano parçacıklar, geniş kullanım alanlarına sahip olmaları sebebiyle araştırmacılar tarafından ilgi odağı haline gelmişlerdir. Manyetik nanopartiküller farklı yapılarda oluşturulabilirler. Bunlar demir oksit olan (magnetit, maghemit), spinel yapıda ferrimagnetler, toz metaller ve alaşımlardır. Manyetit nanopartiküllerin sentezi pek çok metodla yapılabilmektedir. Bunlardan en yaygın kullanılan yöntemler; ortak çöktürme yöntemi Wu (2007), termal parçalanma Park (2004), hidrotermal sentez Rabenau (1985), mikroemülsiyon teknikleri Chhabra (1996) ve poliol yöntemi Sun (2002), ters misel yöntemi Knauth ve Schoonman (2002) bu yöntemlerden bazılarıdır. $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ün ortak çöktürme yöntemiyle sentezi en yaygın kullanılan tekniktir. Bu tekniğin fazlaca kullanılmasının nedeni kolay uygulanabilirliği ve verimin fazla olmasıdır (Tartaj, 2005).

2.3.4.1. Kimyasal indirgenme

Bu madde, NH_3 , NaBH_4 ve N_2H_4 gibi metal iyonlarını indirgeyen güçlü bir reaktifle birlikte çalışır. H_2O gibi metalik partiküllere parçalanmasını gerektirir. İndirgenme, sulu veya organik çözücü içeren ortamlarda gerçekleştirilebilir. İndirgenmeye ve oksitlenmeye maruz kalacak reaktiflerin çözeltiye katılmasıyla reaksiyon meydana gelir ve reaksiyon sonunda ortam ürünle aşırı doymuş bir çözelti haline gelir. Aşırı doymuşluk durumu, kimyasal sistemin en düşük serbest enerji konfigürasyonundan kaçınmasına neden olur. Eşitlik durumunda sistemin termodinamik dengesinin sağlanması, çekirdekçiğin yoğunlaşmasıyla gerçekleşir ve bu da reaksiyon ürün partiküllerin oluşmasına neden olur.

Çekirdeklenme ve sonradan gelişen parçacıkların büyümesi, parçacıkların son hallerine kavuşmasını sağlar. Çökeltme, sistemden metalik tozların ayrılmasını sağlar. Dielektrik sabitleri büyük olan çözücüler çözücü olarak kullanılır. Çökeltme, tek başına veya çok bileşenli parçacıklarla yapılabilir. Çok parçalı partikül oluşumu isteniyorsa, son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak için çökeltme koşullarına özellikle dikkat edilmelidir. Son ürünün kimyasal olarak homojen olması çok önemlidir. Bu, çok bileşenli yapılarda farklı pH ve sıcaklık koşullarında farklı çözünürlük çarpımı değerlerine sahip ürünlerin çökmesine neden olur.

Heterojen ve homojen olarak iki tür çekirdeklenme olduğu bilinmektedir. Kinetik faktörler sistemin termodinamik durumuyla aynı hızda ilerler. Parçacık büyümesinin termodinamik yapısı, reaktiflerin taşıma oranları, yer değişikliği, ayıraç ve maddelerin dağılımı gibi kinetik faktörlerden etkilenir. Reaktiflerin konsantrasyonu, sıcaklık, pH, eklenme sırası ve karışımın genel yapısı, reaksiyon ve partiküllerin oluşum hızını etkiler.



Şekil 2.18. Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi

Özetlemek gerekirse, reaksiyon hızlı olduğunda çok sayıda küçük çekirdekler oluşurken, reaksiyon yavaş olduğunda az sayıda büyük çekirdekler oluşur. Bununla birlikte, parçacığın kristallenmesi reaksiyon hızına ve kirliliğe bağlıdır. İşlenme süresi, kolloidal kararlılık, geri kristallenme, çekirdeklenme ve büyüme hızı ve aşırı doymuşluk parçacık morfolojisini etkiler (Nozik, 1998).

2.3.4.2. Ters misel/mikroemülsiyon metodu

Bu yöntem, yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmez ve tek veya birden fazla reaksiyonu kolaylıkla gerçekleştirir. Ayrıca, proseste elde edilen taneciklerin büyüklüğü, şekli ve kristal yapısı deneysel parametreler kullanılarak kolayca kontrol edilebilir (Agostiano, 2000).

Mikro emülsiyon sistemlerinde, organik faz ortamında bulunan nano boyutta su küreleri, organik faz ve su ara yüzeyinin yüzey aktif maddelerle kararlı hale getirilmesiyle oluşur. Söz konusu kürelerin farklılıkları, yüzey aktif maddesi/su oranına bağlıdır. Bu oran 15'in altında olduğunda ters misel, 15'in üstünde olduğunda mikro emülsiyon sistem olarak adlandırılan sistemler oluşur. Nano boyutta su küreleri moleküler olarak heterojen olsa da termodinamik açıdan kararlıdır. Nano yapıda taneciklerin üretilebilmesi için gerekli olan mikro reaktörler su küreleridir. Su kürelerinin büyüklüğü, oluşacak taneciklerin boyutunu en büyük ölçüde etkileyen faktörlerden biridir (Sato, 1995).

Mikroemülsiyon yöntemi ile elde edilen nano yapıdaki ürünün morfolojik özellikleri çeşitli faktörlere bağlıdır, bunlar arasında:

- a) Malzemenin yapısı (kristalin, kompozit veya saf) ve derişimi,
- b) Kullanılan yüzey aktif maddenin türü (Polietilen glikol, Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), Sodyum diisostilsülfaksinat (AOT), vb.),
- c) Organik fazın türü (i-oktan, n-hekzan, vb.),
- d) Su/organik faz molar oranı,
- e) İkinci organik fazın türü (Hidrojen peroksit, NaBH₄, bütanol, vb.),
- f) Tepkime süresi (Srikanth, 2001) yer almaktadır.

2.3.4.3. Termal parçalanma yöntemi

Bu yöntemde ağır yağ molekülleri katalizör yardımı olmadan yüksek sıcaklıklarda daha küçük yapılara ayrılırlar. Parçalanma verimi yüksek sıcaklık ve zamana bağlıdır. Ayrıca kullanılan çözücünün cinsi, kullanılan surfaktan maddenin kalitesi ve miktarı, kullanılan öncül madde, parçacık boyutunu ve morfolojisini belirleyen en önemli etkenlerdir. Bu sentez tekniği ile diğer manyetik nanoparçacıklar olan; CoFe_2O_4 , Cr_2O_3 , MnO , Co_3O_4 ve NiO 'de sentezlenebilmektedir (Salabas ve Schüth, 2007). Termal parçalanma yönteminde demir-oleat bileşikleri yüksek kaynama noktalı organik çözücülerde oleik asit ile işlem görerek kaynatılmaya bırakılır. Oluşan yapı termal yolla parçalanmaya çalışılır. Açığa çıkan demir ortamda bulunan oksijen varlığıyla manyetit'e dönüşmektedir. Manyetit ortamdaki surfaktandan dolayı fazla büyümmez. Sentezlenen nanoparçacıklar monodispersitir ve klorfon hekzan gibi organik çözücüler de çok iyi dispers olurlar. Parçacık boyutu sıcaklığa ve kaynama süresine bağlı olarak 5-22 nm arasında değişir (Park, 2004).

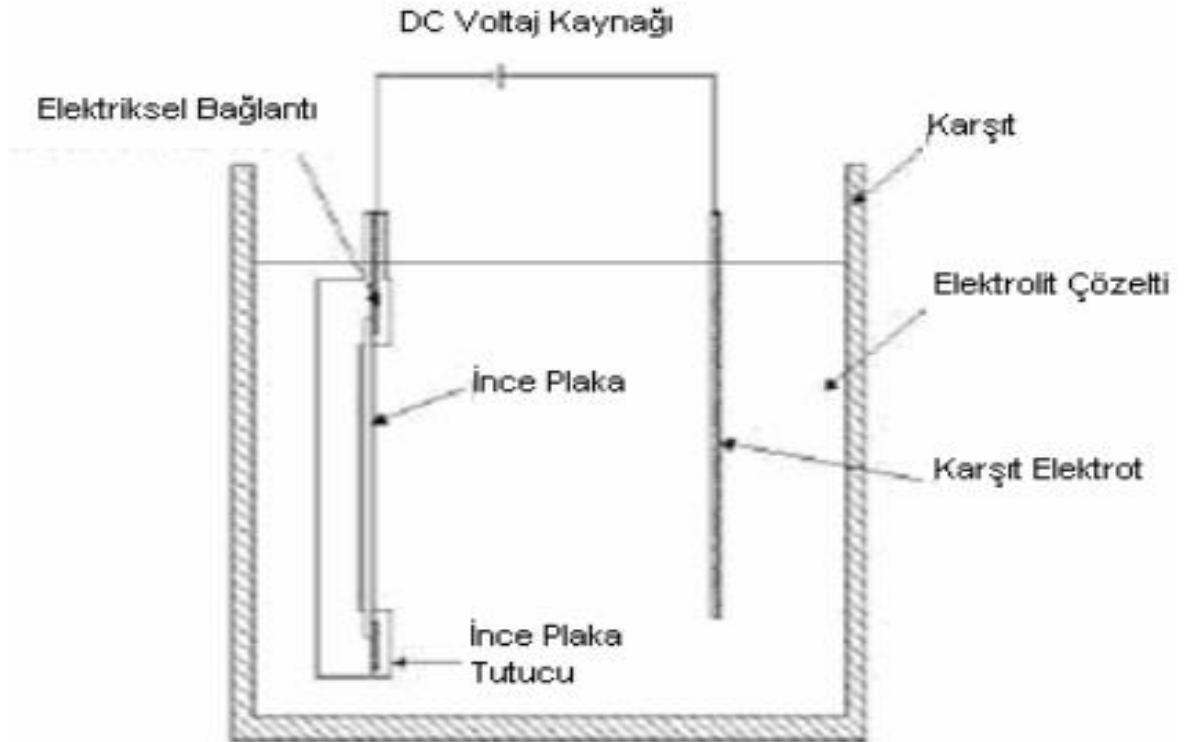
2.3.4.4. Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal yöntem normal koşullarda tam olarak çözünmesi mümkün olmayan maddeleri çözmek ve kristal oluşturmalarını sağlamak maksadıyla yüksek sıcaklık ve basınçta sulu çözücüler veya mineralleştiriciler yardımıyla yapılan bir reaksiyon şeklidir. Bu yöntem farklı kimyasal bileşiklerin ve malzemelerin üretimi için kullanılan bir metottur. Normal koşullarda yeteri kadar çözünmeyen substansların çözünmesini sağlamak için yüksek sıcaklık ve basınçta yapılan heterojen bir sentez yöntemidir. Hidrotermal sentez $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ üzerindeki sıcaklıkta, yüksek basınçta, sulu otoklavda veya reaktörlerde gerçekleşir. Bu sentez yönteminde çözücü olarak su kullanıldığında hidrotermal yöntem, alkol veya organik madde kullanıldığında ise solvotermal yöntem olarak adlandırılır. Bu yöntemde yüksek basınç ve sıcaklıklarda metal tuzları hidrolize edilir ve kurutulurlar. Bu işlem sonucunda nano kristaller oluşur (Tavakoli, 2007).

2.3.4.5. Elektrokimyasal sentez

Elektrokimyasal sentez, katı yüzeyler üzerinde inorganik depozitler oluşturur. Son on yılda, bu yöntem sıklıkla periyodik cetvelin III-V ve II-VI gruplarında bulunan elementlerin kendi aralarında oluşturduğu bileşik yarıiletkenlerin üretiminde kullanılmaktadır (Şişman, 2007). Toz haldeki metalik nanopartiküllerin sentezinde de kullanılır. Reetz ve ark. bu yaklaşımı geliştirdi. Metot, elementel haldeki metalin okside olmasını ve çözeltiye katılan metal iyonlarının katotta parçalanmasını içerir.

Prosesteki tetra alkil amonyum tuzu gibi düzenleyiciler, katot yüzeyinde partiküllerin birikmesini önler. Reetz'in ilk deneyinde, 0,1 M tetra oktil amonyum bromür çözeltisinde asetonitril-THF karışımı ile Pd nano metali 0,1 mA/cm² akım ve 1,0 V ile elde edildi. Reaksiyon tamamlandığında, 4 ila 8 nm boyutuna sahip monodispers partiküller toplanır ve kurutulur (Reetz, 1994). Şekil 2.19, bir malzemenin elektrot olarak kullanılması ve elektrik akımı oluşturmalarının nasıl gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.19. Elektrokimyasal sentez oluşumu

Bu yöntem, kaplama gibidir. Korozyona dayanıklılık uygulaması, yüzeyin fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi ve süsleme amacıyla yapılır. Kaplama kalınlıkları ve hızları kontrol edilebilir. Kompleks kimyasallar kaplama için kullanılabilir. Çoğunlukla yarıiletken üretiminde kullanılır.

Elektrokimyasal sentezin bir dizi avantajı bulunmaktadır:

- a) Sentez maliyeti ekonomiktir.
- b) İşlem, düşük sıcaklıkta ve atmosfer basıncında gerçekleştirilebilir.
- c) Çeşitli uygulamalara uygun olarak ayarlanabilir.
- d) Örneğin, düşük poroziteli malzemeler ve kaplamalar üretebilir.
- e) Üretim hızı istenilen seviyeye göre ayarlanabilir.

2.4. Boyalar

Boyalar, çeşitli nesneleri süslemek, korumak veya renklendirmek için içlerine veya üzerlerine sürülen renkli maddelere denir. Atıksular, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar nedeniyle kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sulardır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).

Henüz sentetik boya maddeler elde edilmemişken, bitkisel veya hayvansal boya maddeler kullanıldı. Zamanla artan boyar madde kullanımı, çeşitliliği de artırdı ve bir dizi farklı tür, elde etme yöntemi ve kullanım için boyar maddeler üretildi. Indigo, safran ve kök boya, bitkilerden elde edilebilen ilk boyar maddelerdir (Kaykıoğlu, 2006).

Boyalar sanayide sıklıkla kullanıldığından, atıksularda önemli kirleticilerdir. Tekstil, deri, kozmetik, ilaç, gıda, kâğıt ve plastik gibi birçok sektörde kullanılan boyalar, çeşitli laboratuvarlarda analizler için ek malzeme olarak kullanılmaktadır.

2.4.1. Boyaların doğal sulardaki tahribatları

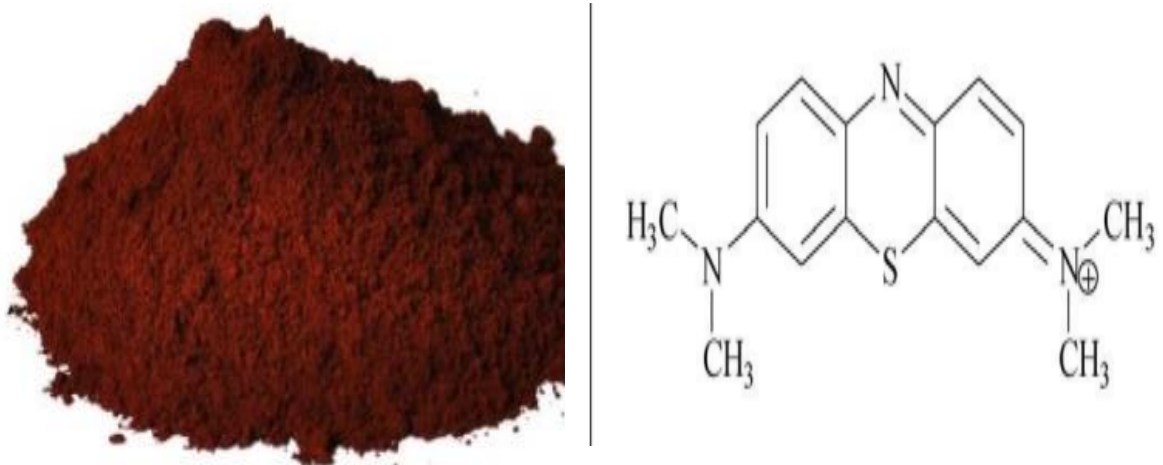
Boyalar atıksularla birlikte doğal sularda görsel kirlilik oluşturur. Bununla birlikte, suyun doğal yapısı çeşitli şekillerde değişmektedir. Boyalar esas olarak akuatik yaşamı etkiler. Bunun nedeni, aromatik halkaları, çeşitli metalleri ve klorür yapılarını bünyelerinde

taşımaları ve toksik olmasıdır (AbdurRahman, 2013). Yapıları sağlam ve yükseltgen ajanlara dayanıklı. Boyalar güneş ışığını absorplayarak veya yansıtarak su içlerine ilerlemesini engeller, bu da mikroorganizmalar ve fotosentez yapan deniz canlılarının ışığı kullanmalarına izin vermez. Boyalar mikrobiyal bozunmaya dayanabilir. Kimi zaman anaerobik bozunmanın bir sonucu olarak kanserojen maddeler üretirler ve bu maddeler besin zincirine girebilir (Buthelezi, S. P., 2012). Ayrıca boya içeren akıntılarda, çeşitli hayvan ve akuatik mikroorganizma türlerine zarar verebilecek teratojenik ve mutajenik kalıntılar bulunabilir (Secula, M. S., Cretescu, I. ve Petrescu, S., 2011).

2.4.2. Metilen mavisi

Bronz benzeri parlaklığa sahip koyu yeşil kristaller veya toz; Su veya alkoldeki çözeltiler koyu mavidir. Molekül ağırlığı, 373.9 g/mol olup yapısı aşağıda gösterilmiştir. Kimyasal yapısının gösterimi Şekil 2.20'deki gibidir.

(Deng, H.,2009). $C_{16}H_{18}ClN_3S$ molekül formülüne sahiptir.



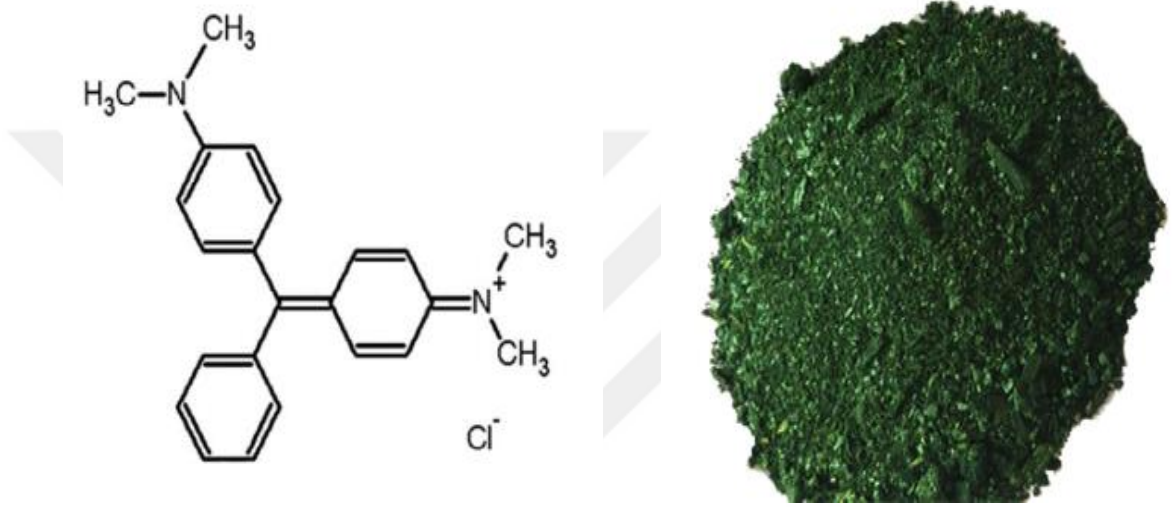
Şekil 2.20. Metilen mavisi kimyasal yapısı (Bagheri ve ark., 2019).

2.4.3. Malahit yeşili

Malahit yeşili (veya anilin yeşili, elmas yeşili B), trifenilmetan boyalardan parlak katyonik yeşil bir boyadır. Malahit yeşili ilk olarak Fischer tarafından bulunmuştur. (Sun, X. ve ark.,

2008). MY çok fazla isimle anılır. Bunlardan bazıları; Victoria Green B., Anilin Yeşili, Diamond Green B. olarak sayılabilir (Sun, X. ve ark., 2008).

Koyu yeşil renge sahip olan MY boyar maddesi katı kristal bir yapıdadır. Kimyasal yapısının gösterimi Şekil 2.21'deki gibidir.



Şekil 2.21. Malahit yeşili kimyasal yapısı (Bagheri ve ark., 2019).

$C_{23}H_{25}N_2$ moleküler formülüne sahip, boyama için kullanılan oldukça zehirli bir kimyasaldır. Yalvaç (2018), benzaldehit ve dimetil anilinden elde edilen MY boya maddesi, trifenilmetan kategorisinden katyonik veya bazik bir boyadır.

2.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir katı içerisindeki gözeneklere ya da yüzeye bir veya daha fazla molekülün tutunması olayıdır. Bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimi. Desorpsiyon, adsorpsiyonda tutunan taneciklerin yüzeyden tekrar ayrılması, yani yüzeyde derişimin azalması sürecidir. Adsorplanan maddeye adsorbat denir ve onu tutan katıya da adsorban denir. Kotdawala'ya (2007) göre, adsorpsiyon süreci çok çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, boyaların, pigmentlerin ve diğer renk verici maddelerin giderilmesi için etkili ve ucuz bir yöntemdir (Akbal, 2005).

2.5.1. Adsorpsiyona etki eden parametreler

2.5.1.1. Çözünürlük

Adsorpsiyon sürecinde denge, adsorban çözünürlüğüne bağlıdır. Bir maddenin adsorplanan miktarı ile adsorpsiyonu arasında ters orantı vardır. Çözelti ile adsorban arasındaki bağ, çözünürlüğün artmasıyla güçlenecektir. Bu nedenle, adsorbanın çözeltilen ayrılması zor olacaktır. Lundelius kuralı olarak bilinen bu olay, adsorpsiyon seviyesini düşürecektir (Kayacan, 2007; Onaran, 2018).

2.5.1.2. Adsorbanın yüzey alanı

Adsorpsiyon, maddenin yüzeyinde meydana gelen bir olay olduğundan, yüzey alanı ne kadar büyük olursa, adsorpsiyon miktarı da o kadar yüksek olur. Bu nedenle yüzey alanı ile adsorpsiyon miktarı doğru orantılı olarak ilişkilidir. Adsorban, toz veya küçük parçacıklardan daha hızlı adsorplar (Zaker ve ark., 2013).

2.5.1.3. pH

Adsorpsiyon, asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesinden etkilenir. Çözelti pH'sı, hidronyum iyonlarının yüksek oranlı adsorplanma eğilimi nedeniyle adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir (Yörükoğulları, 1997). Çözeltinin düşük pH değerlerinde, hidronyum iyonlarının pozitif yüklü iyonlar olması, adsorban yüzeyinin pozitif yüklerle yüklenmesi olasılığını artırır. Bu nedenle yüzeye negatif iyonlar tutulabilir. Yüksek pH'larda ise durum tam tersine döner: hidroksit iyonları adsorban yüzeyini negatif yüklü hale getirir. Sonuç olarak, pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonu, pH'nın artmasıyla birlikte artmıştır (Stanley, 1991).

2.5.1.3. Konsantrasyon

Maddenin derişimi ile adsorpsiyon arasındaki oran belirlidir. Adsorplayıcı yüzeyinde tutunacak moleküllerin miktarı genellikle adsorplanan madde derişiminin artmasına bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda, yüzey tek bir tabaka ile kaplanır ve daha fazla adsorplama

gerçekleşemez. Dolayısıyla Gürellier'e (2004) göre belirli bir derişimden sonra adsorplanan madde miktarı sabit olacaktır.

2.5.1.4. Temas süresi

Adsorpsiyon işlemleri, çok sayıda faktör tarafından önemli ölçüde temas süresi tarafından etkilenir. Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen temas süresi, ekonomik verimliliği de etkiler (Srivastava ve diğerleri, 2015).

2.5.1.5. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyonu önemli ölçüde etkiler. Sıcaklık, adsorpsiyon miktarını ve hızını önemli ölçüde etkiler. Adsorpsiyonu etkileyen çoğu işlem ekzotermiktir. Çözeltinin yoğunluğu arttıkça sıcaklık artışı da difüzyon oranını artırır (Wang ve Ariyanto, 2007).

2.5.1.6. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı, bir çözeltinin karıştırılma hızına bağlıdır. Çözeltide karıştırma hızı arttıkça, adsorpsiyon hızı da belirli bir noktaya kadar artar. Ancak, maddeler arası etkileşim nedeniyle belirli bir noktadan sonra azalmaya geçer. Adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki bağın bozulması bu etkileşimin nedenidir. En iyi adsorpsiyon seviyesine ulaşmak için en uygun karıştırma hızı belirlenmelidir (Öden, 2015; Orman, 2019).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Materyaller

Laboratuvar çalışmalarında kullanılan kimyasallar; aseton (C_3H_6O), hegzan (C_6H_{14}), sodyum hidroksit ($NaOH$), nitrik asit (HNO_3), hidrazin (N_2H_4), saf su, metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), malahit yeşili ($C_{23}H_{25}N_2$), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Demir (III) klorür heksahidrat), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (Demir (II) klorür tetrahidrat), amonyak (NH_3), HCl (Hidroklorik asit), H_2O_2 (hidrojen peroksit). Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi laboratuvarlarından temin edilen bu kimyasalların markası Sigma -Adrich dir.

Laboratuvar çalışmalarında kullanılan cihazlar ve malzemeler; etüv, hassas terazi, ısıtmalı manyetik karıştırıcı, pH metre, santrifüj cihazı, öğütmek için havan, eppendorf tüpleri, süzgeç kâğıdı, vakum pompası, mezür, balon joje, beher, pipet, manyetik balık, ultrasonik banyo, alüminyum folya, mikro pipet, SEM, XRD, BET, UV-VIS.

3.2. ÖTL Den Piroliz Yöntemi ile Karbon Siyahının Elde Edilmesi

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda ısı etkisiyle organik moleküllerin parçalanması işlemidir. Süreç esnasında, kimyasal bağlar, oksijensiz ortamda termal olarak bozunurlar. Piroliz yararlı enerji (yakıt) ve kimyasal maddelerin üretimi için bağımsız bir işlem olarak da kullanılabilir.

Era Çevre Teknolojileri firmasının Erzincan tesisinde 15 Ton/gün kapasiteli dört adet sürekli beslemeli reaktör bulunmaktadır. Reaktörlerin ana gövdesi 11 metre olup, iç çapı 1,8 metredir. Reaktör ana gövde saç kalınlığı 16 mm olup yüksek sıcaklığa dayanıklı alaşım sacdan imal edilmiştir. Reaktör granül besleme kaplini, ana gövde ve karbon-gaz çıkış kaplini olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır. Reaktörün toplam uzunluğu 14 metredir. Reaktöre granül beslemesi yapıldıktan sonra proses parametrelerine göre ortalama 1 saat içerisinde ürün çıkışı başlamaktadır.

Reaktörlerde başlangıçta doğal gazın brülörlerde yakılmasıyla üretilen sıcak hava ile reaktörün ısıtılması sağlanmaktadır. Sistem granül silolarında bulunan lastik granülleri ile

beslenir. Reaktör içerisinde lastik granülleri sıcak ısınn etkisiyle piroliz olmaya başlar. Bu sıcaklık yaklaşık olarak 450-500 °C derecelerde tutulmaktadır. Çevreye duyarlı bir şekilde sıfır atık prensipleriyle yola çıkmak üretimin temel yapı taşlarını oluşturmaktadır.

Piroliz olmaya başlayan hammadde reaksiyon tamamlanınca gaz ve karbon siyahına dönüşmektedir. Piroliz sonucunda oluşan gaz kondenserlerde soğutularak yoğunlaştırılır ve pirolitik yağ elde edilir. Yoğuşmayan gazlar ise pirolitik gaz olarak tekrar sistemin ısıtma sisteminde kullanılabilir ya da flare da yakılabilir. Sistem sürekli lastik beslemesidir.



Şekil 3.1. Era çevre teknolojileri sürekli beslemeli piroliz reaktörleri

Bir gövde, bir helezon konveyörden ve bir ısıtma ünitesinden oluşan reaktör ile karakterize edilen piroliz hattı.

3.3. ÖTL Den Elde Edilen Karbon Siyahının Saflaştırılması

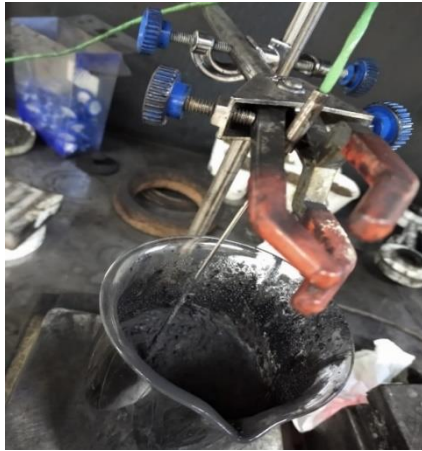
Era Çevre Teknolojileri A.Ş. firmasına ait geri dönüşüm karbon siyahı için uygulanacak karakterizasyon ve analitik uygulamalar için öncelikle r(CB) saflaştırılması gereklidir.

- a) Yüksek kül miktarı
- b) Yüksek yağ ve diğer organik içeriği
- c) Tanecik morfolojisi
- d) Yüzey aktivitesinin düşüklüğü
- e) Partikül boyut dağılımı

Partikül boyut dağılımı ve tanecik morfolojisi için piroliz sonrası Era Çevre Teknolojileri A.Ş. Firmasına ait endüstriyel taş değirmen sisteminde malzeme mikron boyutuna ayarlanarak öğütme işlemi gerçekleştirildi.

Külünün giderilmesi ve istenmeyen yüksek yağ organik içeriği için öncelikle 100 ml asetonla harmanlanan tüm çalışmalarda kullanabilecek kadar 20 gram r(CB) 15 dk boyunca manyetik karıştırıcı karıştırıldı. Böylece istenmeyen uçucuların giderilmesi sağlandı. Dekantasyon yöntemi ile ayırma işlemi gerçekleştirildi. Bu işlem üç kere tekrarlandı. Her seferinde dekantasyon yöntemi ile karbon ayrıldı.

Yıkama işlemine hegzan (C_6H_{14}), ile devam edildi. 100 ml hegzan (C_6H_{14}) ve kalan r(CB) 15 dk karıştırıldı ve ardından süzüldü. Bu işlem üç kere tekrarlandı.



Şekil 3.2. NaOH ile yıkama işlemi

300 ml saf su içerisinde 30 gram %10'luk NaOH çözüldü. NaOH ile r(CB) karıştırıldı. 70-80 °C manyetik karıştırıcıda 15 dk kadar yıkandı. Bir gün soğutmaya bırakıldı. Ardından süzülde. Sabunlaşma görüldü. Sıcak su ile tekrar sabunlaşma gidene kadar 15-20 dk yıkandı. Ardından tekrar süzülde. Daha sonra ürün pH'si nötr hale gelene kadar saf su ile yıkanmaya devam edildi. Yıkama sonunda ürün santrifüjlenerek ayrıldı ve etüvde kurutularak kullanıldı.

Elde edilen bu ürün her g ürün başına 1 mL olacak şekilde %65'lik HNO₃ (Nitrik asit) ile 80-90 °C'da reflux edildi. Daha sonra ürün nötr pH'ye kadar yıkandı. Her mg ürün başına 1 mg olacak şekilde hidrazin eklenerek ürün 90 °C'da bir gece reflux edildi.



Şekil 3.3. Reflux işlemi

Karakterizasyon işlemleri ve analitik uygulamalar için eppendorf kaplarına çalışma malzemesi alındı. Bu malzeme artık saflaştırılmış geri dönüşüm karbon siyahı olarak adlandırılacaktır. r(WCB)

3.4. Yeni Bir Adsorban Olan Manyetik Karbon Siyahı Nanokompoziti Sentezi

Manyetit nanoparçacıklarla aktive edilmiş geri dönüşüm karbon siyahı (r(WCB)) nanokompoziti (kimyasal indirgeme) çöktürme yöntemiyle hazırlandı. Bu karbon nanokompozit metilen mavisi ve malahit yeşili boyalarının gideriminde kullanılacak.

FeCl₃.6H₂O (Demir (III) klorür heksahidrat) (0.91mmol, 0.246 g) ve FeCl₂.4H₂O (Demir (II) klorür tetrahidrat) (0.455 mmol, 0.091 g) molar oranı 2:1 olarak 25 mL suda çözünmüştür. Diğer taraftan, 25 mL su içerisinde 100 mg r(WCB) süspanse edilmiştir. Ardından, hazırlanmış olan bu süspansiyon ve Fe (III)/Fe (II) çözeltisi ile karıştırılmıştır.

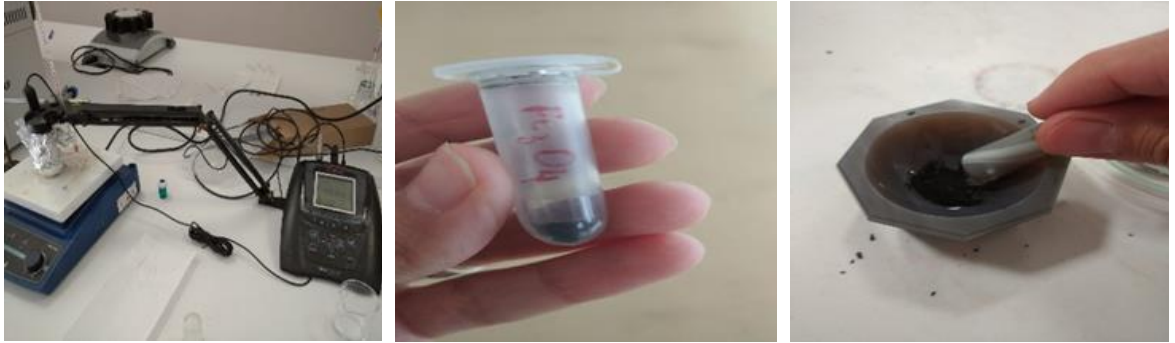
N₂ atmosferi altında 60°C'de 30 dakika boyunca sürekli karıştırma yapılmıştır. Daha sonra, 5mL amonyak çözeltisi bu karışıma yavaşça damla damla ilave edilmiştir pH 10-11 olacak şekilde ayarlama yapılmıştır. Karıştırma karanlıkta 60°C'de 120 dakika boyunca devam etmiştir. Katı ürün (Fe₃O₄- r (WCB)) harici manyetik alan ile ayrıştırıldı ve elde edilen ürün deiyonize su-etanol ile karıştırılmış şekilde sürekli yıkandı ve daha sonra 50°C'de 2 gün kurutulmuştur.

Kurutulan karbon temelli nanomalzeme havanda öğütme yapılarak homojen bir dağılım sağlandı. Elde edilen yeni manyetik karbon temelli nanokompozit karakterizasyon ve analitik uygulamalar için eppendorf tüplerine alındı.

3.3.1. Nanokompozit sentez basamakları



Şekil 3.4. Harici manyetik alan oluşturularak çökelen Fe₃O₄- r (WCB) nanomalzeme



Şekil 3.5. Manyetit karbon temelli nanomalzeme sentez basamakları

3.4. Karakterizasyon Teknikleri

Numunelerin XRD görüntüleri; PANalytical Empyrean difraktometre üzerinde Ni filtrelenmiş CuK α radyasyonunu kullanarak (λ = 1,5405 Å; 45 kV ve 40 mA) alınmıştır.

Numunelerin boyut ölçümleri ve morfolojik yapıları SEM/EDX görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (Quanta FEG 450-FEI) kullanılmak suretiyle aydınlatılmıştır. Numune ölçümleri EXSTAR TG/DTA 7300 cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Numunelerin yüzey alanı ve porozite(gözeneklilik) analiz cihazı (BET), Cihaz, katı (toz) maddelerin çok hızlı, doğru ve hassas olarak yüzey alanı ve gözenek (por) boyut dağılımı bilgilerini elde etmeyi sağlar.

3.4.1. XRD (X-ışınları kırınımı)

Sentezlen her bir kristal yapı kendine has atomik dizilişlere sahiptir. Bu kristaller diziliş şekillerine göre X-ışınlarını kırarlar. Oluşan bu kırınımın her bir kristal için adeta bir kimlik mesabesindedir. Bu kimliği insanlardaki parmak izi tanımlamasına benzetmek daha doğru bir yaklaşım olacaktır. Çünkü her kristal bünyesinde kendine özgü nitelikler bulundurmaktadır. XRD yöntemi ile yapılan analizler esnasında numunenin yapısı bozulmaz. Böylece aynı numunenin tekrardan kullanılmasına imkân sağlar ve az bir miktardaki numuneyle bile ölçümler almak mümkündür.

Sentezlenen kristal nanokompozit yapıların aydınlatılması işleminde X-ışınları kırınımı difraksiyonu yönteminden faydalanılmıştır. Numune içerisindeki kimyasal bileşenler ve kristal yapılar; PANalytical Empyrean difraktometre cihazı kullanılarak kalitatif ölçümler alınmıştır ve oluşan kristal yapılar aydınlatılmıştır.



Şekil 3.6. XRD (X-ışınları kırınımı) cihazı

3.4.2. SEM (Taramalı elektron mikroskobu)

Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -EDTA numunelerinin boyutu ve morfolojik yapılarının aydınlatılması (SEM/EDX analizleri) taramalı elektron mikroskobu (QUANTA FEG 450) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca numunenin EDX spektrumları alınarak numune içerisinde bulunan bileşenler aydınlatılmıştır.



Şekil 3.7 SEM (taramalı elektron mikroskobu) cihazı

3.4.3. Yüzey alanı ve porozite (gözeneklilik) analiz cihazı (BET)

Yüzey gözenekliliği, malzeme biliminde birçok araştırmacının ilgilendiği önemli bir özelliktir. Analizler statik volümetrik metotla, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı Azot gazı yardımıyla BET'e göre gerçekleştirilmektedir. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını hesaplamaktadır (m^2/g veya cm^2/g).

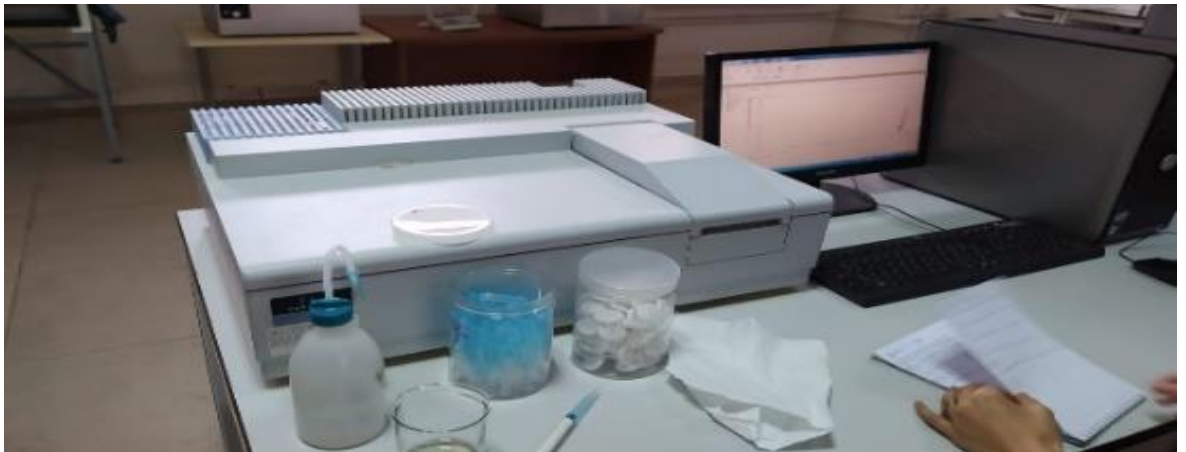
Geri dönüşüm karbon siyahının ham hali ve modifiye olmuş son halinin yüzey alanları başarıyla BET cihazı ile belirlenmiştir.



Şekil 3.8. BET (yüzey alanı) cihazı

3.5. UV-VIS Spektrofotometre Cihazı

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) absorpsiyon spektroskopisi, bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek tarafından yansıtıldıktan sonra ışının azalmasını ölçer. Işının şiddeti azaldığında absorpsiyon artar. Örneğin, belirli bir dalga boyundaki absorpsiyonunu ölçerek derişimi bulmak mümkündür. Çözeltideki moleküller, inorganik iyonlar ve kompleksler için UV-VIS spektroskopisi yaygın olarak kullanılır. Bir başka amaçla, UV-Görünür spektrofotometre, 190 ila 900 nanometre arasında renkli anorganik kompleksler ve organik bileşiklerin kantitatif ve kaliteli ölçümünde kullanılır. Adsorpsiyon araştırmaları için elde edilen numunelerin dalga boyları 190 ile 1000 nm dalga boyunda bakıldı. Metilen mavisi ve Malahit yeşili boyar maddelerinin giderilmesi için 662 nm ve 616 nm dalga boylarındaki absorbans değerleri kayıt altına alındı.



Şekil 3.9. UV-VIS spektrofotometre cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Adsorpsiyonda Nanomalzemenin Performansı

Çalışmalarda kullanmak üzere stok boyalar hazırlandı. 1000 ppm metilen mavisi ve 1000 ppm malahit yeşili hazırlandı. 10 ppm MB ve MY stok boyalardan alındı. Ömrünü tamamlamış araç lastiklerinden elde edilen karbon siyahı (r(CB)), saflaştırılmış karbon siyahı r(WCB) ve sentezlediğimiz r(WCB)-CdWO₄, r(WCB)-Co₃O₄ ve r(WCB)-Fe₃O₄ nanomalzemeler boyalara ilave edilerek 30 dk 200 rpm de yatay çalkalama ile çalkalandı.

Numuneler katı partiküllerden iyice ayıklanması için 2 ml lik eppendorf tüplerine alınıp santrifüj cihazında 10000 rpm de 10'dk santrifüjlendi. Ardından küvetlere alınan numuneler 190-1000 nm dalga boyu aralığında UV-VIS spektrofotometre cihazında okundu. Okunan absorbans değerleri kayıt altına alındı. (Bkz. Tablo 4.1, Tablo 4.2)

C_o: adsorbanın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t: adsorbanın (t) anındaki konsantrasyonu (mg/L)

$$\% \text{Boya Giderimi} = \left(\frac{(C_o - C_t)}{C_o} \right) \times 100$$

Tablo 4.1. Metilen Mavisi Absorbans Değerleri

	r(CB)	r(WCB)	r(WCB)-CdWO ₄	r(WCB)-Co ₃ O ₄	r(WCB)-Fe ₃ O ₄
C_o	2,1696	2,1696	1,2845	2,0446	2,1268
C_t (30 dk)	1,7624	0,2324	0,2261	0,5756	0,1353
% GİDERİM	18,77	89,29	82,40	71,85	93,64

Tablo 4.2. Malahit Yeşili Absorbans Değerleri

	r(CB)	r(WCB)	r(WCB)-CdWO ₄	r(WCB)-Co ₃ O ₄	r(WCB)-Fe ₃ O ₄
C_o	1,4614	1,4614	0,7615	1,4943	1,5905
C_t (30 dk)	0,7871	0,273	0,2676	0,2629	0,1731
% GİDERİM	46,14	81,32	64,86	82,41	89,12

4.2. Adsorpsiyonda Nanomalzemenin Adsorban Miktarının Etkisi

Çalışma 20 ppm boyada gerçekleştirildi. Daha önce sentezlenen manyetit aktivite edilmiş karbon temelli nanomalzeme den sırasıyla 5, 10, 12,5, 15, 17,5 mg alınarak 30 dk 200 rpm de yatay çalkalama işlemi yapılarak adsorbandın boyadan giderimleri kayıt altına alındı.

Numuneler katı partiküllerden iyice ayıklanması için 2 ml lik eppendorf tüplerine alınıp santrifüj cihazında 10000 rpm de 10'dk santrifüjlendi. Ardından küvetlere alınan numuneler 190-1000 nm dalga boyu aralığında UV-VIS spektrofotometre cihazında okundu. MB için 662 nm, MY için 616 nm dalga boylarında okuma yapıldı. Okunan absorbans değerleri kayıt altına alındı. (Bkz. Tablo 4.3, Tablo 4.4)

Tablo 4.3. Metilen Mavisi Absorbans Değerleri

r(WCB)-Fe₃O₄ (mg)	C_o	C_t (30 dk)	% GİDERİM
5	3,1916	1,3217	58,59
10	3,1916	1,1164	65,02
12,5	3,1916	0,3033	90,50
15	3,1916	0,1775	94,44
17,5	3,1916	0,1535	95,19

Tablo 4.4. Malahit Yeşili Absorbans Değerleri

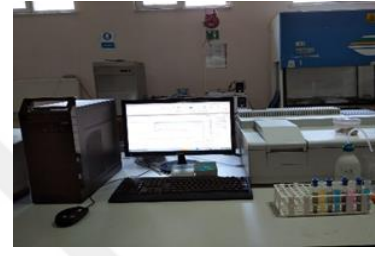
r(WCB)-Fe₃O₄ (mg)	C_o	C_t (30 dk)	% GİDERİM
5	2,7993	0,7189	74,32
10	2,7993	0,3728	86,68
12,5	2,7993	0,1841	93,42
15	2,7993	0,1761	93,71
17,5	2,7993	0,0737	97,37



r(WCB)-Fe₃O₄
nanomalzeme ile
deneme

r(WCB)-Fe₃O₄ adsorbanın metilen
mavisi boyasıyla karıştırılması

Yatay karıştırıcıda 200
rpm de 30 dk



Santrifüj cihazı için
tüplere alınan
numuneler

10000 rpm 10 dk
santrifuj
eppendorf tüpleri

Küvet

UV-VIS
spektrofotometresi

Şekil 4.1. Adsorpsiyon uygulamasının basamakları

4.3. Adsorpsiyonda pH Etkisi

20 ppm (metilen mavisi) boyada UV-VIS ölçümleri 190-1000 nm dalga boyunda yapıldı. pH değerleri sırasıyla 2,19; 3,47; 7,49; 9,81; ve 12,11 idi. pH'yi ayarlamak için HCl ve NaOH kullanıldı. Her deney için bir önceki deneyin maksimum gideriminin sağlandığı değer kullanıldı.

10 mililitrede 15 mg r(WCB)-Fe₃O₄ adsorban kullanıldı. 30 dk 200 rpm'de çalkalandı. 10 dakikalık bir santrifüj sonrası 662 nm'lik bir UV-VIS spektrofotometre kullanılarak numunelerin absorbansı ölçüldü. Değerler belgelendi. (Bkz. Tablo 4.5). Sonuç pH 10 bulundu.

Tablo 4.5. Metilen Mavisi Farklı pH Konsantrasyonlarında Absorbans Değerleri

pH boyası	C _o	C _t (30 dk)	% GİDERİM
2,19	3,5438	1,2633	64,35
3,47	3,5438	1,0225	71,15
7,49	3,5438	0,2958	91,65
9,81	3,5438	0,1603	95,48
12,11	3,5438	0,8333	76,49

4.4. Adsorpsiyonda Kinetik

20 ppm 50 ml pH=10 metilen mavisi boyada farklı karıştırma sürelerinde adsorpsiyon değerleri incelendi. 10 ml 15 mg r(WCB)-Fe₃O₄ adsorban kullanıldı. Farklı karıştırma sürelerinde eppendorf tüplerine alınan numuneler 10000 rpm ve 10 dk santrifüj yapıldı. Küvetlere alınan numunelerin absorbans değerleri UV-VIS spektrofotometre cihazında 662 nm de değerler okundu. Her deneyde bir önceki deneyin maksimum giderimi referans alındı. Değerler kayıt altına alındı. (Bkz. Tablo 4.6). Sonuç 75 dk bulundu.

Tablo 4.6. Farklı Karıştırma Sürelerinde Adsorbanın Absorbans Değerleri

Süre (dk)	C _o	C _t	% GİDERİM
0	3,2802	1,7497	46,66
5	3,2802	1,1030	66,37
10	3,2802	0,7782	76,28
20	3,2802	0,5889	82,05
30	3,2802	0,4923	84,99
40	3,2802	0,4829	85,28
50	3,2802	0,4430	86,49
60	3,2802	0,3707	88,70
70	3,2802	0,3555	89,16
80	3,2802	0,3076	90,62
90	3,2802	0,3346	89,80
100	3,2802	0,3934	88,01
110	3,2802	0,3570	89,12

4.5. Başlangıç Metilen Mavisi Konsantrasyonunun Etkisi

Farklı konsantrelerdeki boyada (ppm) (metilen mavisi) absorbans değerleri UV-VIS ölçümleri 190-1000 nm dalga boyunda yapıldı. 662 nm dalga boyundaki değerler kayıt altına alındı.

pH=10, 10 ml 15 mg r(WCB)-Fe₃O₄ adsorban kullanıldı. 75 dk 200 rpm’de yatay karıştırıcıda çalkalama yapıldı. 10000 rpm de 10 dk santrifüj sonrası küvetlere alınan 1 ml numunenin absorbans değerleri okundu. (Bkz. Tablo 4.7). Adsorpsiyon kapasitesinin, MB konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını göstermiştir. 20 ppm boyaya ile çalışmalar devam etmiştir.

Tablo 4.7. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

ppm boyaya	C _o	C ₍₇₅₎	% GİDERİM
20	2,7514	0,6697	75,66
30	3,6936	0,6585	82,17
40	3,8356	0,7554	80,31
50	4,4487	0,9635	78,34
100	10,643	2,5523	76,02

4.6. Adsorpsiyon Süreci Üzerine Sıcaklığın Etkisi

20 ppm boyada (metilen mavisi) farklı sıcaklıklarda absorbans değerleri UV-VIS ölçümleri 190-1000 nm dalga boyunda yapıldı. 662 nm dalga boyundaki değerler kayıt altına alındı.

pH=10, 10 ml 15 mg r(WCB)-Fe₃O₄ adsorban kullanıldı. 75 dk 200 rpm’de sırasıyla 30°C, 40°C ve 50°C de yatay karıştırıcıda çalkalama yapıldı. 10000 rpm de 10 dk santrifüj sonrası küvetlere alınan 1 ml numunenin absorbans değerleri okundu. (Bkz. Tablo 4.8)

Tablo 4.8. Farklı Sıcaklıkların Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklık (°C)	C _o (A)	C _{75 dk} (A)	% GİDERİM
30	2,5313	0,1860	92,65
40	2,5313	0,1681	93,36
50	2,5313	0,1435	94,33

4.7. Adsorpsiyonda Seçimlilik

Çalışma 20 ppm boyada (metilen mavisi) gerçekleştirildi. Absorbans değerleri UV-VIS ölçümleri 190-1000 nm dalga boyunda yapıldı. 662 nm dalga boyundaki değerler kayıt altına alındı

pH=10, 10 ml 15 mg r(WCB)-Fe₃O₄ adsorban kullanıldı. Boyaya 'Ag, B, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Li, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Pb, Zn elementlerinin olduğu metal mixten 2 ppm eklendi. 75 dk 200 rpm de yatay karıştırıcıda 10000 rpm 10 dk santrifüj yapıldı. Küvetlere alınan 1 ml numunenin absorbans değerleri okundu. (Bkz. Tablo 4.9)

Tablo 4.9. Seçimliliğin Adsorpsiyona Etkisi

	A	% giderim
C _o	2,81620	98,90
C _{75 dk} mix+adsorban	0,03099	

4.8. Adsorbanın Çevrim Sayısı

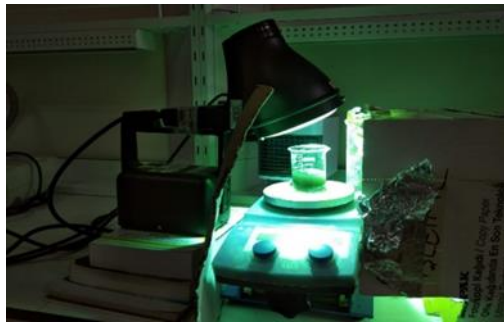
Çalışma 20 ppm boyada (metilen mavisi) gerçekleştirildi. Absorbans değerleri UV-VIS ölçümleri 190-1000 nm dalga boyunda yapıldı. 662 nm dalga boyundaki değerler kayıt altına alındı.

pH=10, 10 ml 15 mg r(WCB)-Fe₃O₄ adsorban kullanıldı. 75 dk 200 rpm de yatay karıştırıcıda 10000 rpm 10 dk santrifüj yapıldı. Küvetlere alınan 1 ml numunenin absorbans değerleri

okundu. Daha sonra dipte kalan katıya 50 ml saf su ve 1 ml H_2O_2 (hidrojen peroksit) eklendi. Oluşan karışımdan numune alınarak absorbens değerleri okundu. Manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 60 dk UV ışık altında bekletildi. Sonrasında tekrar numune alınarak absorbens değerleri okundu. Bu işlem kalan katı ürün boyunca dört kez tekrarlandı (Bkz. Tablo 4.10).

Tablo 4.10. Adsorbanın çevrim sayısı

1. TUR	A	% GİDERİM	2. TUR	A	% GİDERİM
C _o	2,8005	93,43	C _o	2,2561	93,33
C ₍₇₅₎	0,1837		C ₍₇₅₎	0,1503	
Kalan Katı+H ₂ O ₂ +Uv Işık			Kalan Katı+H ₂ O ₂ +Uv Işık		
C _o	-0,01536		C _o	0,1223	
C _(UV+60 DK)	0,1674		C _(UV+60 DK)	0,0067	
3. TUR	A	% GİDERİM	4. TUR	A	% GİDERİM
C _o	2,5265	74,70	C _o	2,8333	44,77
C ₍₇₅₎	0,6391		C ₍₇₅₎	1,5647	
Kalan Katı+H ₂ O ₂ +Uv Işık			Kalan Katı+H ₂ O ₂ +Uv Işık		
C _o	0,0329		C _o	0,0159	
C _(UV+60 DK)	0,0002952		C _(UV+60 DK)	-0,0336	



Şekil 4.2. Optimum şartlarda adsorbanın UV ışık altında parçalanma ve UV-VIS ile ölçümler

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Sonuçlar

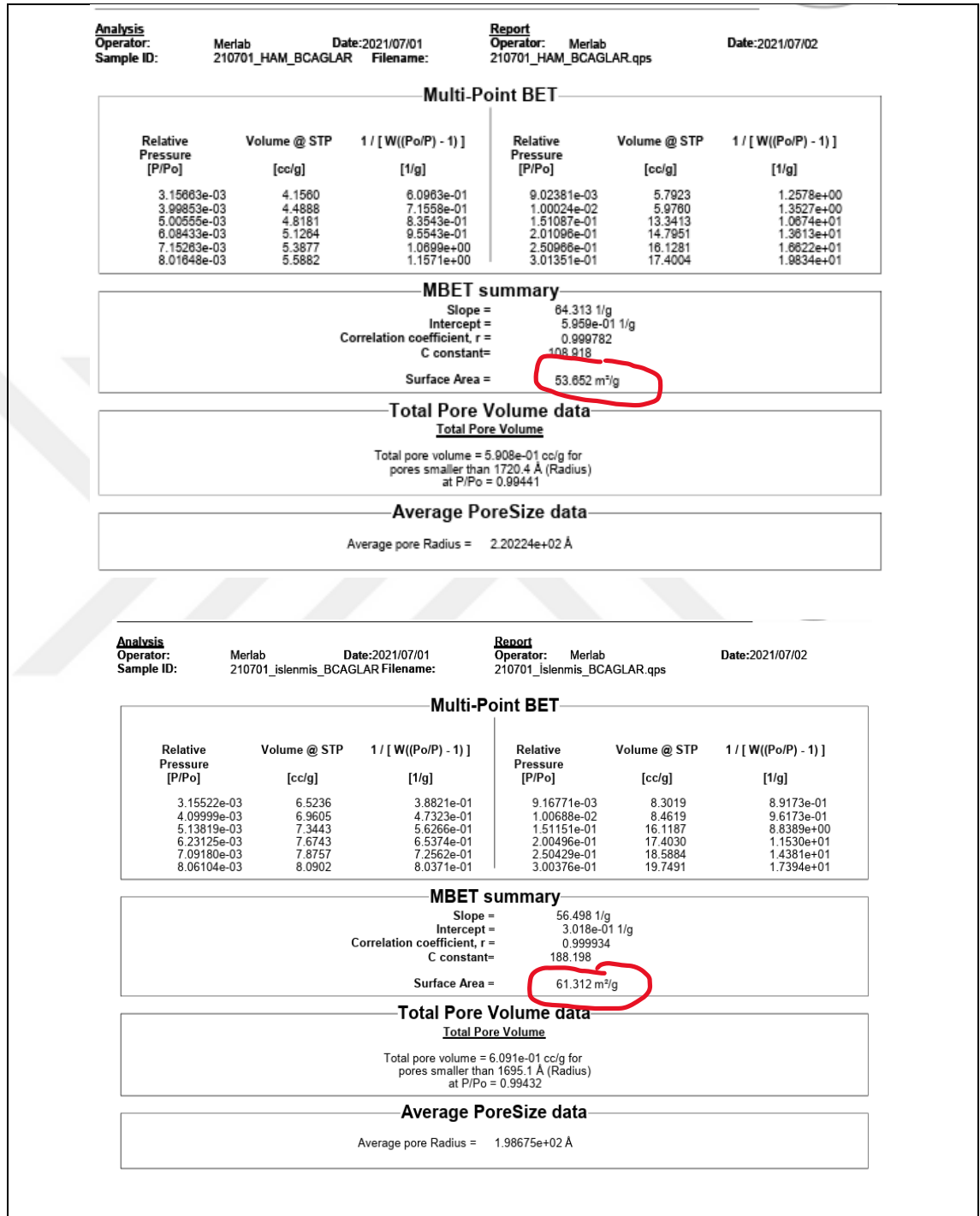
5.1.1. BET metodu ile yüzey alanı ve porozite analizi

BET metodu, karbon siyahının yüzey alanı ve porozitesini belirlemede kullanılan önemli tekniktir (Jones, vb., 2018). Bu metodun uygulanması, malzemenin gaz adsorpsiyon/desorpsiyon özelliklerini inceleyerek yüzey alanını ve poroziteyi hassas bir şekilde ölçer (Brown, 2017).

Jones ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada, BET metodunun karbon siyahının katı ve sıvı faz analizlerinde güvenilir bir referans sağladığını ve malzemenin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde kritik bir rol oynadığını belirtmişlerdir.

Ömrünü tamamlamış araç lastiklerinden elde edilen karbon siyahının saflaştırılma işlemleri tamamlanmış manyetit karbon temelli nanomalzeme sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. BET sonuçlarından da görüldüğü üzere karbon siyahının ilk halinin yüzey alanı ile son halinin yüzey alanı arasında farklılıklar görülmüştür.

Karbon siyahının ilk hali ve modifiye edildikten sonraki halinin BET sonuçları. (Bkz. Şekil 5.1)

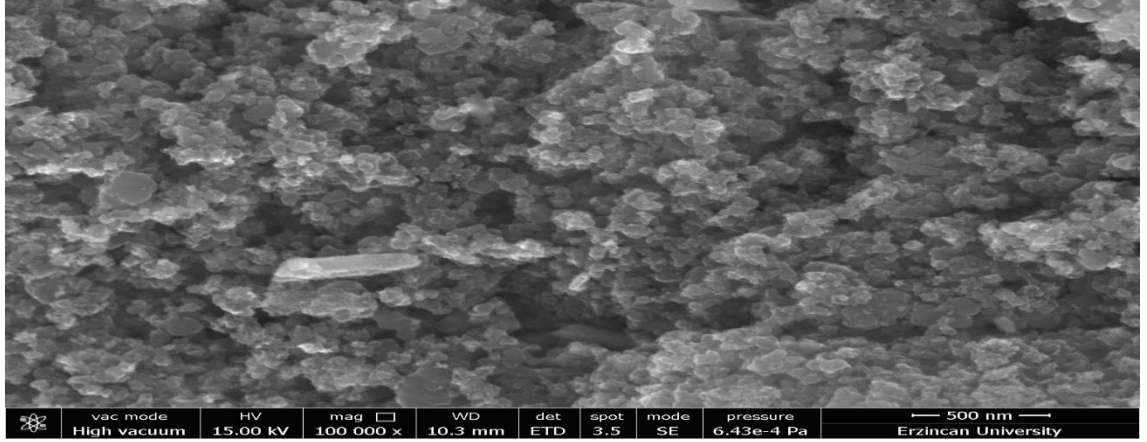


Şekil 5.1. Karbon siyahının BET sonuçları

5.1.2. SEM-EDX ile yüzey morfolojisi analizi

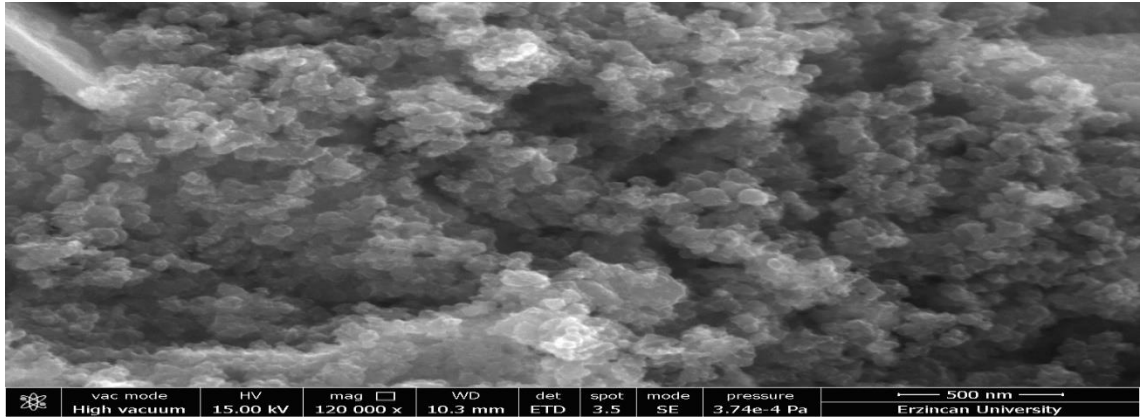
Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), karbon siyahının yüzey morfolojisini incelemek için kullanılan etkili bir tekniktir (Gupta ve ark., 2020). SEM, malzemenin partikül boyutu, şekli ve dağılımı hakkında bilgiler sağlar ve yüzeydeki mikro yapıları detaylı bir şekilde görselleştirir.

Gupta ve ark. (2020), gerçekleştirdikleri araştırmada, SEM'in karbon siyahının nano yapılarını ve yüzey morfolojisini belirlemede kullanılan etkili bir teknik olduğunu ve malzemenin fiziksel özelliklerini anlamak açısından önemli olduğunu vurgulamışlardır.



Şekil 5.2. Saflaştırılmış karbon siyahının (r(WCB)) SEM görüntüsü

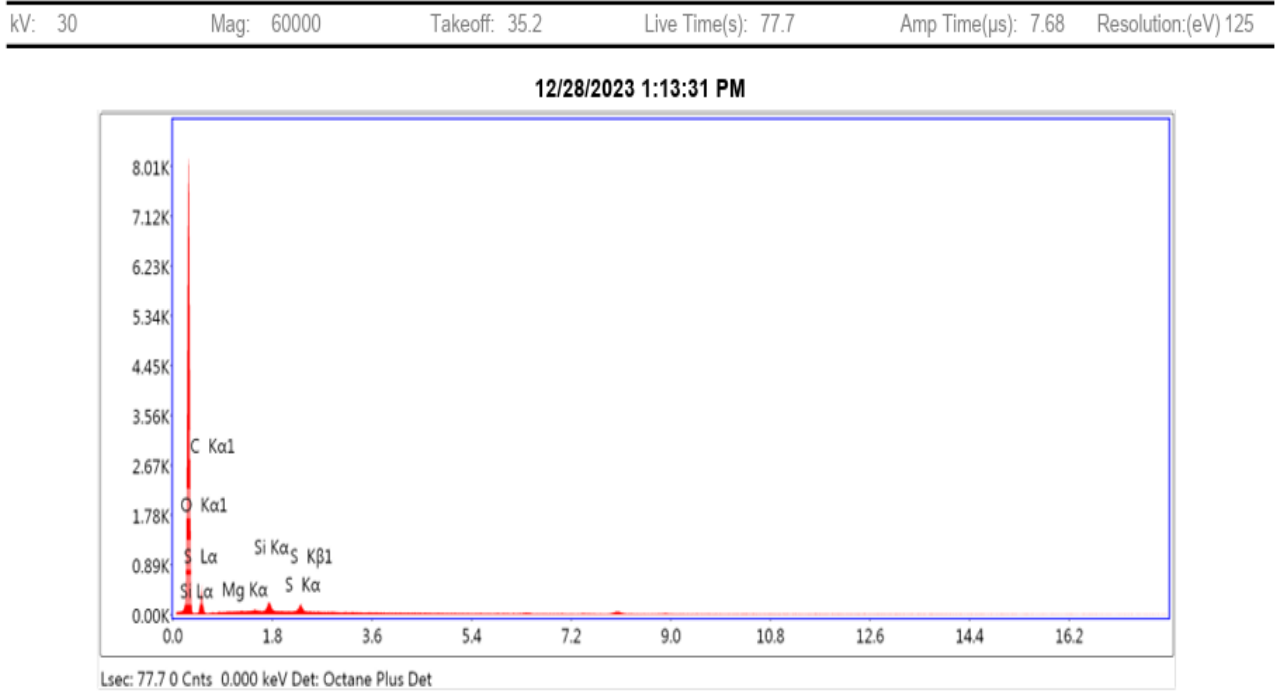
Elde edilen karbon malzeme çoğunlukla pulcuk şeklinde görülmektedir. Düzensiz şekildeki pulcukların ortalama çapları 100 nm civarındadır.



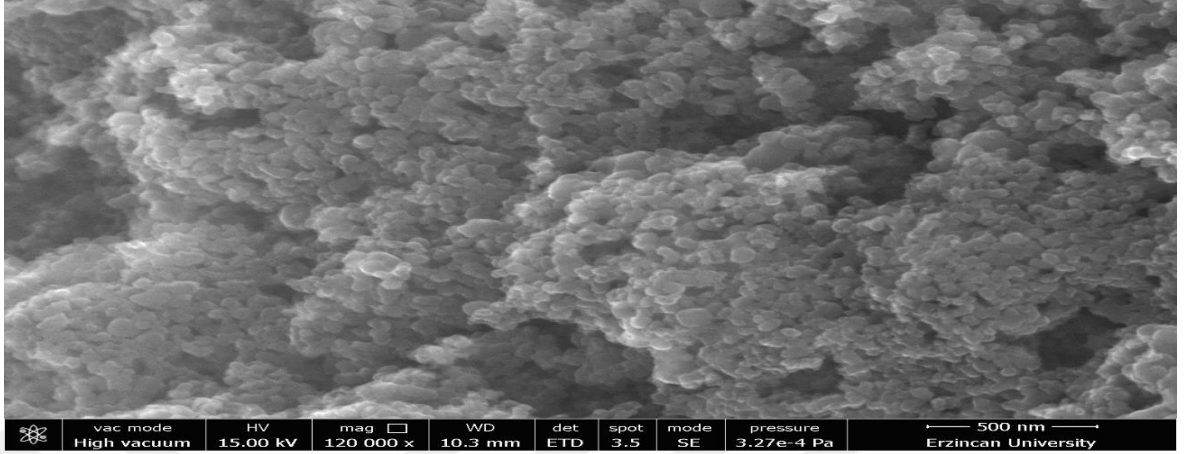
Şekil 5.3. Saflaştırılmış karbon siyahının (r(WCB)) SEM görüntüsü

Bu malzemeye ait EDX spektrumuna bakıldığında malzemenin %87 oranında karbon içerdiği gözlenmektedir. Ayrıca Nitrik Asit ile yapılan aktifleştirme işleminin sonucunda malzemede oksitli yapıların oluştuğu Oksijen miktarının %12 civarında olmasından anlaşılmaktadır. (Bkz. Tablo 5.1)

Tablo 5.1. Saflaştırılmış Karbon Siyahının (r(WCB)) EDX Raporu

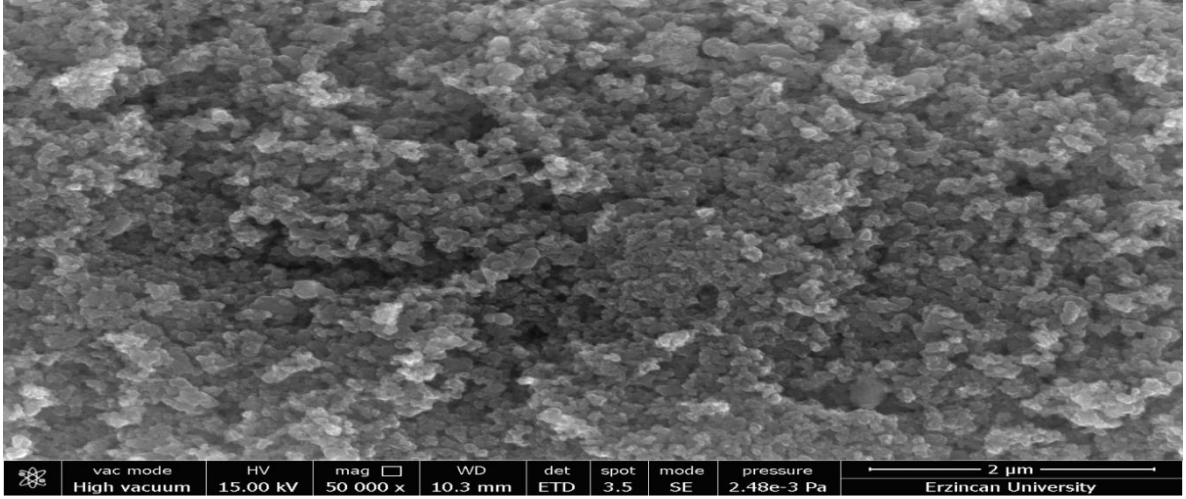


Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	83.55	87.3	1039.56	3.45
O K	15.87	12.45	72.31	11.26
MgK	0.04	0.02	2.1	66.52
SiK	0.31	0.14	31.92	10.18



Şekil 5.4. Manyetit ile aktive edilmiş karbon temelli nanomalzeme (r(WCB)-Fe₃O₄) SEM görüntüsü

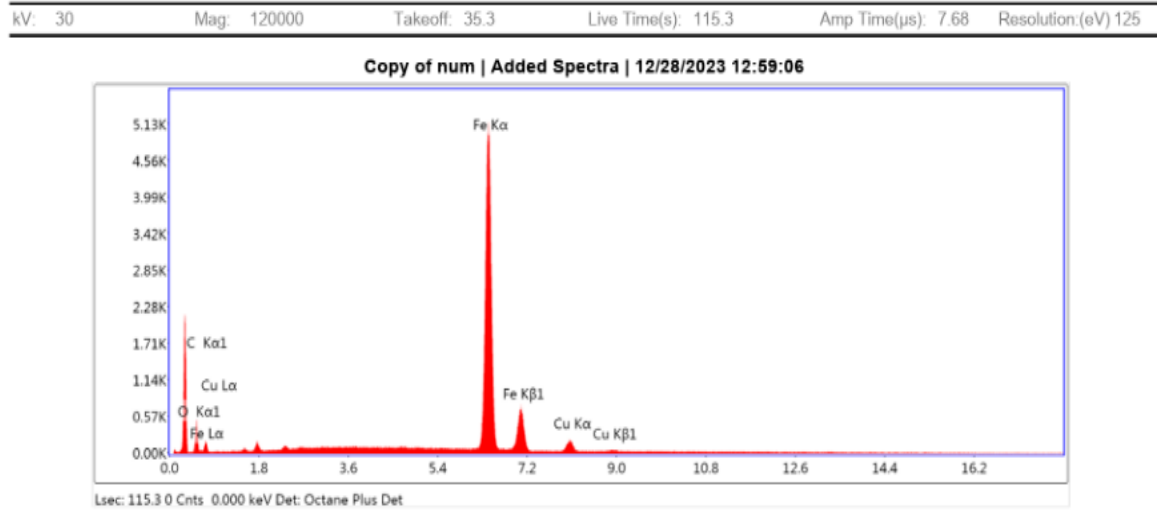
Sentezlenen manyetit yapılar, pulcukların üzerinde oluşmuş ve ortalama çapları 20 -30 nm civarındadır.



Şekil 5.5. Manyetit ile aktive edilmiş karbon temelli nanomalzeme(r(WCB)-Fe₃O₄) SEM görüntüsü

Bu malzemeye ait EDX spektrumuna bakıldığında malzemenin %75 oranında karbon içerdiği gözlenmektedir. Ayrıca, manyetit dekorasyonu sonucunda spektrumda demir gözlenmiştir. Bu durum kompozitin başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir. (Bkz. Tablo 5.2)

Tablo 5.2. Manyetit ile Aktivite Edilmiş Karbon Temelli Nanomalzeme(r(WCB)-Fe₃O₄) EDX Raporu

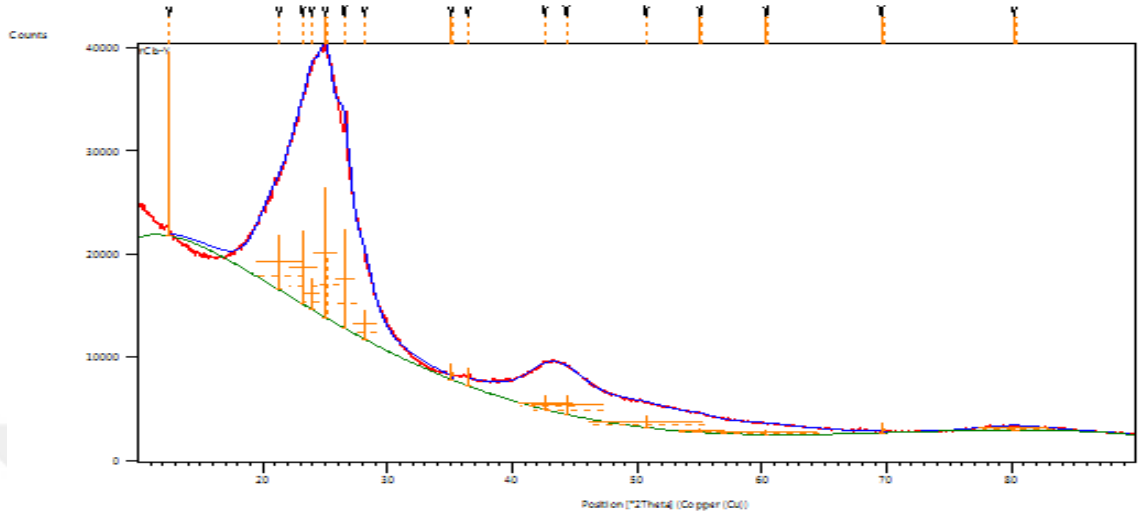


Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	49.7	75.01	198.78	7.68
O K	10.8	12.24	49.97	10.75
FeK	37.5	12.17	1228.59	1.62
CuK	2	0.57	43.83	7.06

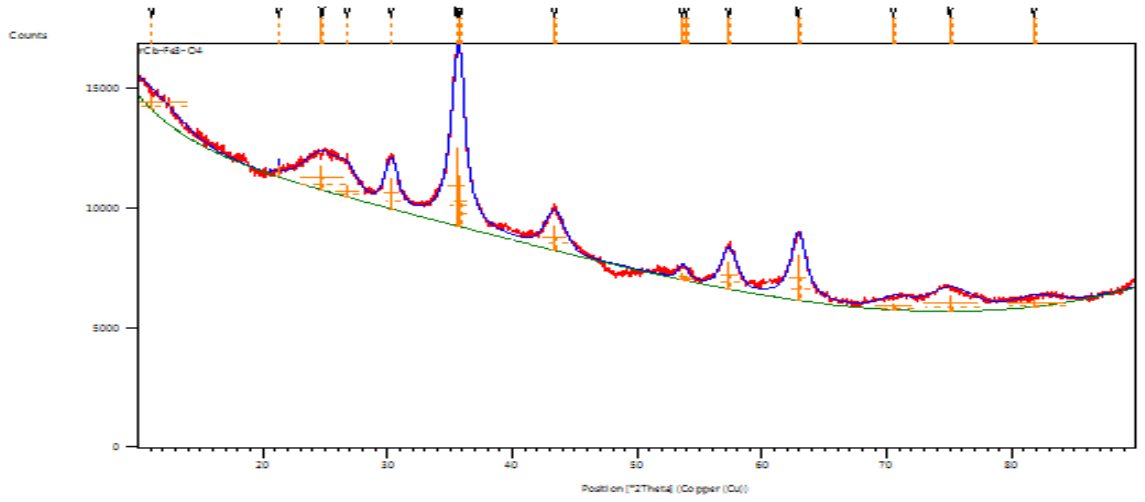
5.1.3. XRD ile kristal yapı analizi

X-ışını kırınımı (XRD), karbon siyahının kristal yapısını analiz etmek için kullanılan bir diğer önemli tekniktir (Wang ve ark., 2017). Bu yöntem, malzemenin kristal yapılarını ve kristal düzenini belirlemede yüksek çözünürlüklü bilgiler sağlar.

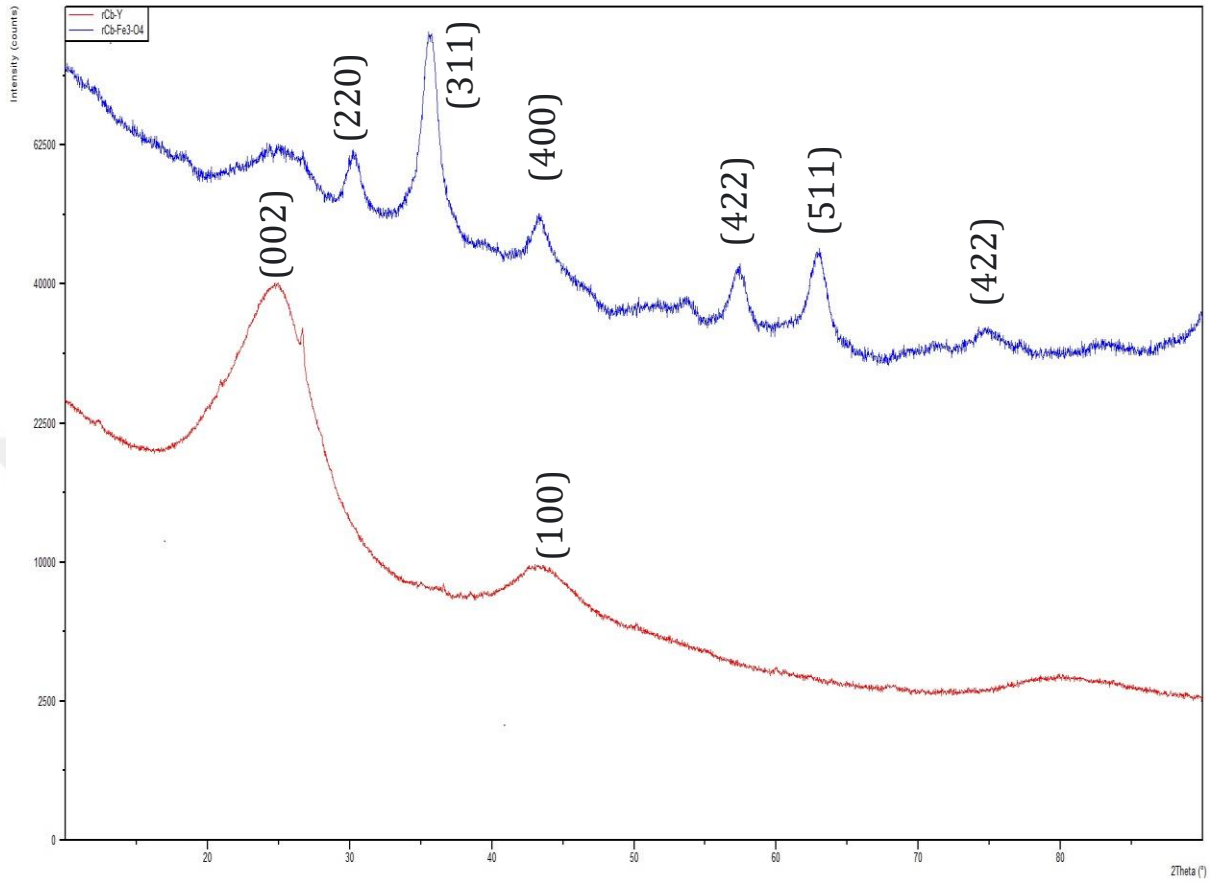
Wang ve ark. (2017), gerçekleştirdikleri çalışmada, XRD'nin karbon siyahının kristal yapısını belirlemede güçlü bir araç olduğunu ve malzemenin yapısal özelliklerini anlamak için önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir.



Şekil 5.6. Saflaştırılmış karbon siyahının (r(WCB)) XRD spektrumu pikleri



Şekil 5.7. Manyetit ile aktivite edilmiş karbon temelli manomalzeme(r(WCB)-Fe₃O₄) XRD spektrumu pikleri



Şekil 5.8. r(WCB) (kırmızı çizgi) ve (r(WCB)-Fe₃O₄)(mavi çizgi) XRD spektrumu pikleri
Şekilde kırmızı ile gösterilen karbon malzemenin XRD grafiğidir. Bu grafikte 24 ve 43 derecelerde bulunan difraksiyon pikleri yapının aktif karbon olduğunu göstermektedir. (Bkz. Şekil 5.8)

Öte yandan üstteki şekilde 30.2°, 35.5°, 43.2°, 53.5°, 57.1° ve 62.9°, derecelerdeki pikler ise yapının manyetit olduğunu göstermektedir.

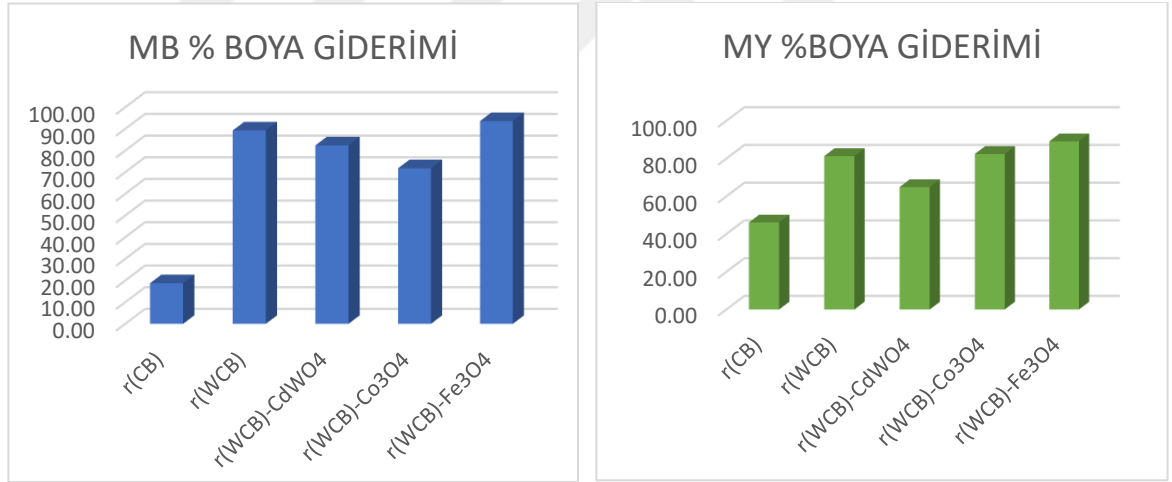
Mavi grafikte hem manyetit hem de aktif karbona ait pikler görülmektedir. Bu durum kompozit malzemenin başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

5.1.4. Adsorpsiyon sonuçları

Sentezlenen nanomalzemenin $r(\text{WCB})\text{-Fe}_3\text{O}_4$ analitik uygulamalarında kullanımlarını test etmek için adsorpsiyon yöntemi kullanılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

5.1.4.1. MB ve MY de adsorbanların giderimleri

10 ppm boyar maddelerde (MB ve MY) adsorbanların giderimleri test edilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi en iyi performans sentezlenen $r(\text{WCB})\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanomalzemede görülmüştür. Metilen mavisinde %94, malahit yeşilinde %89 a kadar çıkmıştır. Malzemenin başarılı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Metilen mavisinin performansının daha yüksek olması sebebiyle bundan sonraki çalışmalarda metilen mavisi ile devam edilecektir. (Bkz. Şekil 5.9)

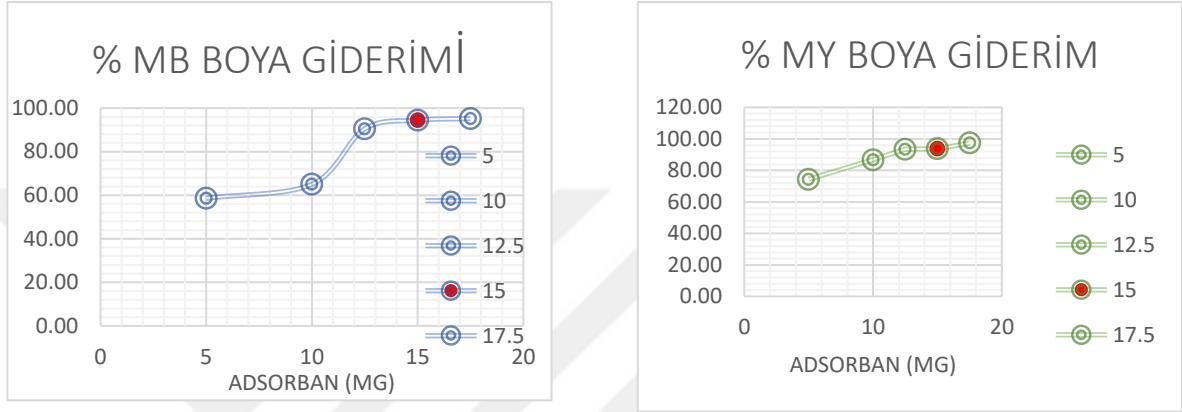


Şekil 5.9. MB VE MY de adsorbanların giderimleri ($C_0=10 \text{ mg. L}^{-1}$ $t= 30 \text{ dk.}$ $T=298 \text{ K}$ karıştırma hızı=200 rpm).

5.1.4.2. MB ve MY de adsorban miktarının etkisi

20 ppm boyar maddelerde (MB ve MY) adsorbanların farklı konsantrasyonlarındaki giderimleri test edilmiştir. Konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. Adsorban miktarı arttıkça giderim artsada bir noktadan sonra artık adsorban doygunluğa ulaştığı için sabit bir değere ulaşmıştır. Optimum adsorban değeri 15 mg olarak belirlenmiş

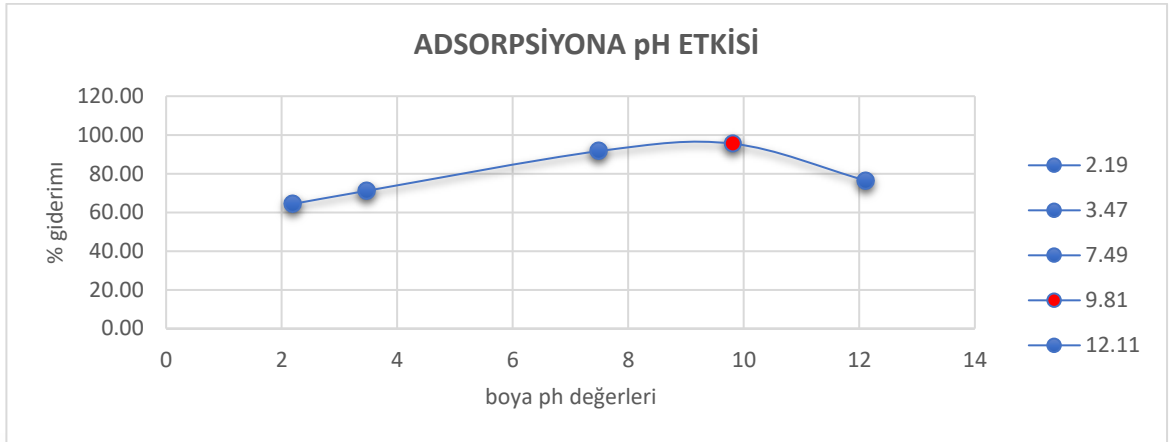
bundan sonraki çalışmalarda optimum adsorban mg değeri kullanılmıştır. Çözeltilerinin konsantrasyon hesaplarının yapılabilmesi için gerekli absorbans okumaları, UV-VIS spektrofotometre cihazı ile yapıldı. Okumalar metilen mavisinin maksimum absorbans değerini verdiği 662 nm dalga boyunda gerçekleştirildi. (Bkz. Şekil 5.10)



Şekil 5.10. MB VE MY de adsorban miktarının etkisi ($C_0=20 \text{ mg. L}^{-1}$ $t= 30 \text{ dk.}$ $T=298\text{K}$ karıştırma hızı=200 rpm).

5.1.4.3. Adsorpsiyona pH etkisi

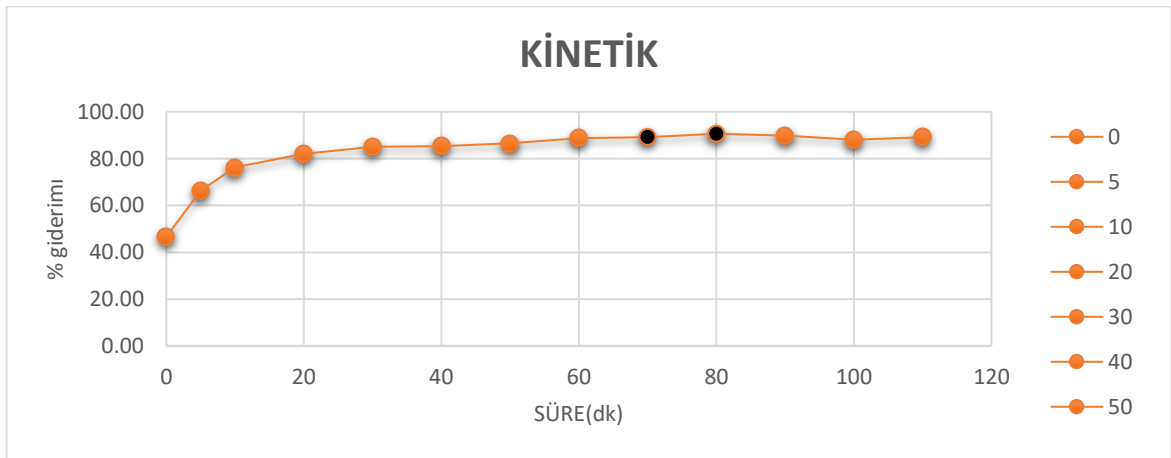
Adsorpsiyon olaylarında pH'ın etkisi önemlidir. Özellikle yapı içerisinde yer alan asit ve baz gruplarına bağlı olarak pH çalışmaları önem taşımaktadır. Sentezlenen nanomalzemenin üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonunda başlangıç çözelti pH değerinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi Şekil 5.11.'de verilmektedir. Grafik incelendiğinde düşük pH değerlerinde adsorpsiyon verimi de düşüktür. pH arttıkça verim artmakta ve 10 civarında optimum değerine ulaşmakta ve sonrasında azalmaktadır. Yapılan çalışmanın yüksek verimle ilerlemesi önemlidir. pH değeri 10 olacak şekilde çalışmalara devam edilmiştir. (Bkz. Şekil 5.11). Adsorbanın yüzey yükü pH la değişir. Aynı şekilde boyanın yükü de pH la değişir. Zıt yükler birbirini çeker, aynı yükler birbirini iter.



Şekil 5.11. Adsorpsiyona pH etkisi ($C_0=20 \text{ mg. L}^{-1}$ $m=15 \text{ mg}$ $t= 30 \text{ dk.}$ $T=298 \text{ K}$ Karıştırma hızı=200 rpm).

5.1.4.4. Karıştırma süresinin adsorbanın MB üzerindeki performansı

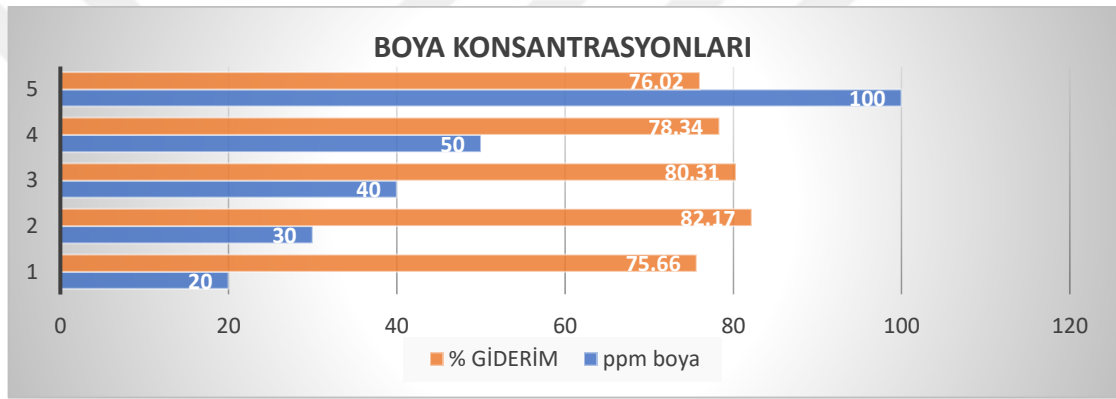
Adsorpsiyon süreci, çözeltide kalan çözelti derişimi ile yüzeye tutunan çözünen derişimi arasında kurulacak olan dinamik dengeye kadar devam eder. Bu süreç, bir reaksiyondaki denge tepkimesine benzer. Çözünen maddenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir oranda bir dağılım dengesi sağlar. Bu dağılım oranı, dengenin bir ölçüsüdür. Grafik, 70-80 dakika arasında optimum giderim olduğunu göstermektedir. Daha sonraki çalışmalarda karıştırma süresi 75 dakika olmalıdır. Şekil 5.12, çözeltiyi karıştırma süresinin adsorpsiyon üzerindeki etkisini göstermektedir.



Şekil 5.12. Karıştırma süresinin adsorbanın metilen mavisi üzerindeki performansı ($C_0=20 \text{ mg. L}^{-1}$ $pH=10$ $m=15 \text{ mg}$ $T=298 \text{ K}$ karıştırma hızı=200 rpm).

5.1.4.5. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

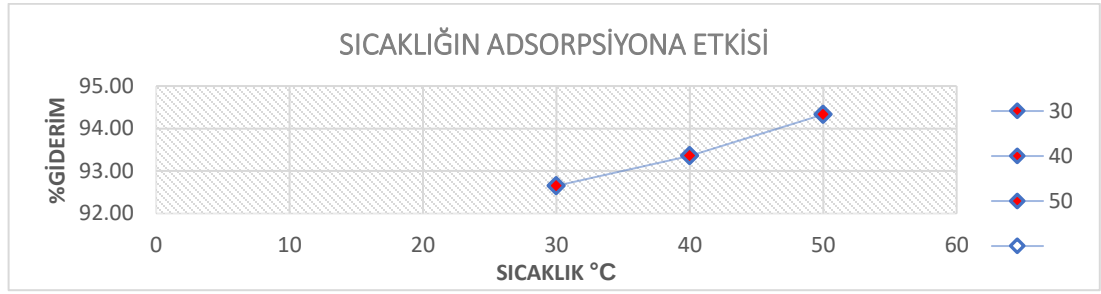
Artan başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu ile adsorpsiyon yüzdesinin düştüğü Şekil 5.13.'de görülmektedir. Artan başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu ile gözeneklere daha fazla boya tutunacak ve bütün boşluklar dolduğundan boya adsorplanmadan çözeltide kalacaktır. Yapılan çalışmalar, adsorpsiyon kapasitesinin, MB konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını göstermiştir. Optimum değeri aldığımız 20 ppm konsantrasyonundaki MB kullanılacaktır.



Şekil 5.13. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi ($C_0=20, 30, 40, 50, 100 \text{ mg. L}^{-1}$ $t=75 \text{ dk}$ $\text{pH}=10$ $m=15 \text{ mg}$ $T=298 \text{ K}$ karıştırma hızı=200 rpm).

5.1.4.6. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Deney, manyetit karbon temelli bir nanomalzemenin (r(WCB)- Fe_3O_4) yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini inceledi. Sonuçlar Şekil 5.14.'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça manyetit karbon temelli nanomalzemenin (r(WCB)- Fe_3O_4) yüzeyinde metilen mavisinin adsorplanan miktarı arttı. Bunun nedeni, hacimce büyük olan metilen mavisi moleküllerinin düşük sıcaklıklarda daha hareketsiz olmalarıdır. Sıcaklık arttıkça, birçok boyar madde molekülü manyetit karbon temelli nanomalzemenin (r(WCB)- Fe_3O_4) yüzeyindeki aktif noktalarla etkileşime girecek ve böylece yeterli enerji üretmeye çalışacaklardır. Manyetit karbon temelli nanomalzemenin adsorpsiyon kapasitesi arttıkça, entalpi değişimin pozitif olması gerekir. Bu durumda, manyetit karbondan oluşan bir nano maddenin r(WCB)- Fe_3O_4 yüzeyindeki metilen mavisinin adsorpsiyonu endotermik bir süreçtir.



Şekil 5.14. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi ($C_0=20 \text{ mg. L}^{-1}$ $t=75 \text{ dk}$ $\text{pH}=10$ $m=15 \text{ mg}$ $T=30,40,50 \text{ °C}$ karıştırma hızı=200 rpm).

5.1.4.7. Adsorpsiyonda seçicilik

20 ppm MB $\text{pH}=10$ 15 mg (r (WCB)- Fe_3O_4) adsorban çözeltisine Ag, Al, Ba, B, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mn, Mg, Na, Ni, Sr, Zn, Pb elementlerinin olduğu metal mixten 2 ppm eklendi. 75 dk yatay karıştırıcıda. (200 rpm). MB adsorpsiyon kapasitesine atık sularda olabilecek bu elementlerin etkisinin olup olmayacağı konusunda bilgi sahibi olduk. Tablo 4.9. da görüldüğü üzere boya giderimi optimum koşullarda maksimum düzeyde gerçekleşti. Adsorban büyük bir seçicilik ile boya gideriminde başarılı sonucu vermiştir. (Bkz. Tablo 4.9)

5.1.4.8. Adsorbanın çevrim sayısı

Çalışmalarda belirlenen optimum adsorpsiyon değerlerinde adsorbanın tekrar tekrar kullanımının mümkün olup olmayacağı çalışmaları tamamlandı. Sentezlenen nanomalzemenin ekonomik olması açısından kullanım ömrü önemli bir faktördür. İlk yapılan deney sonucunda (Bkz. Tablo 4.10) da görüldüğü üzere %93,44 lük adsorpsiyon kapasitesi görüldü. İkinci kez tekrarlanan deney sonucunun da birinci çevrime yakın iyi bir performans gösterdiği görüldü. (%93,33). Kalan adsorbanın üçüncü çevrimde performansının düştüğü görüldü adsorpsiyon kapasitesi %75 olarak bulundu. Daha sonra dördüncü çevrimde deneme yapılarak kalan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi %45 e düştüğü görüldü.

Sentezlenen nanomalzeme (r(WCB)- Fe_3O_4) çok hassas olmayan kirleticilerin giderildiği bir ortam için üç kez kullanılabilceği, hassas temizleme sistemlerinde maksimum iki kez kullanılabilceği kanısına varılmıştır (Bkz. Tablo 4.10).

5.2. Tartışmalar

Bu çalışma ömrünü tamamlamış araç lastiklerinden elde edilen karbon siyahının detaylı karakterizasyonunu sağlamış ve analitik uygulamalardaki potansiyelini vurgulamıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, geliştirilen karbon malzemenin metilen mavisi ve malahit yeşilinin gideriminde başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür.

Tekstil, ilaç, deri vb. büyük endüstrilerde boya olarak kullanılan ve endüstri atıksularıyla beraber sulara karışarak su kirliliğine neden olabilecek metilen mavisi boyasının sulu ortamlardan uzaklaştırılabilmesi için etkili bir adsorban üretildi. Bu adsorbanın çalışmasına etkileyecek parametrelerin araştırılması başarıyla tamamlandı.

Atık sulardaki boyar madde kirleticilerini sentezlenen adsorbanın analitik uygulamalardan adsorpsiyon yöntemi kullanılarak bu kirleticileri kolaylıkla giderdiği gözlemlenmiştir.

Üretilen malzemenin yüzey morfolojisi, kristal yapısal özellikleri ve reaktif özelliklerinin ayrıntılı analizleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve BET cihazlarından yararlanılmıştır. Malzemenin karakterizasyonu sonucunda malzemenin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür.

Nanomalzemenin karakterizasyonu ve analitik uygulamaları, endüstriyel sektörlerde nasıl kullanılabileceği ve mevcut teknolojik yeniliklere nasıl bir katkı sağlayabileceği üzerinde durulmuştur. Bu bağlamda, yeni ürün ve süreç geliştirmelerinin nasıl teşvik edilebileceği ve endüstriyel uygulamalarda karbon siyahının avantajlarının neler olabileceği vurgulanmış oldu.

Boya kirleticilerinin (metilen mavisi) atık sulardan ayırma sürecinde adsorpsiyon yöntemi esas alınmış ve demir bazlı manyetik nanopartiküllerden en kullanışlı ve yaygın olan manyetit demir 2-3 oksit (Fe_3O_4) kullanılmıştır. Bu manyetit geri dönüşüm karbon siyahı ile aktive edilerek manyetit nanopartikülünün katalitik aktivitesinin geliştiği gözlemlenmiştir.

Bu bilgiler, geri dönüşüm süreçlerini geliştirmek ve endüstriyel uygulamalarda daha etkili bir şekilde kullanımını sağlamak için değerli bir temel oluşturacaktır.

KAYNAKLAR

- Abdur Rahman, F. B., Akter, M. and Abedin, M. Z. (2013) “Dyes removal from textile wastewater using orange peel. International Journal of Scientific & Technology Research”, *Mohamed Zainal Abedin Independent University, Bangladesh*, 2, 47-50.
- Açıkgöz, Ç. ve Balbay, Ş. (2017) “Atık Lastiklerin Kimyasal Yöntemle Bozundurulması ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu”, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi*, 2-6
- Akbal, F. (2005) “Adsorption of Basic Dyes From Aqueous Solution onto Pumice Powder”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 455–458.
- Ali, A., Ali, J. S., Haq, I. ul, Hussain, A., Phull, A. R., Zafar, H. and Zia, M. (2016). “Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles”, *Nanotechnology, science and applications*, 49-67.
- Ariyanto, E. and Wang, S. (2007) “Competitive adsorption of malachite green and Pb^{+2} ions on natural zeolite” *J. Colloid Interf. Sci.*, 314, 25-31.
- Balbay Bilecik, Ş. (2017) “Atık Lastiklerin Kimyasal Yöntemlerle Bozundurulması ve Elde Edilen Ürünlerin Değerlendirilmesi”, Doktora, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Bilecik.
- Balbay Bilecik, Ş. (2017) “Atık Lastiklerin Kimyasal Yöntemlerle Bozundurulması ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu”, Doktora, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Bilecik.
- Bdour A. N., and Khalayleh, Y. A. (2010) “Innovative Application of Scrap-Tire Steel Cords in Concrete Mixes” *Jordan Journal of Civil Engineering*, 4, 55-61.
- Behie, L. A., Fairburn, J. A. and Svrcek, W. Y. (1990) “UltrapYROLYSIS of n-hexadecane in a novel micro-reactor”, *Fuel*, 69, 1537-45.
- Berrueco, C., Ceamanos, J., Esperanza, E., García-Bacaicoa, P. And Mastral, F.J. (2005) “Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: analysis of the gases obtained”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 245-253.
- Besler, S., Bottrill, R. P., Taylor, D. T. and Williams, P. T. (1995) “Pyrolysis of automotive tyre waste”, *Journal of the Institute of Energy*, 68, 11–21
- Bouvier J.M. and Gelus M. (1986) “Pyrolysis of rubber wastes in heavy oils and use of the products”, *Resources and Conservation*, 12(2), 77-93.

- Brown, A. (2018) "Optical Properties of Carbon Materials: Insights from UV-VIS Spectroscopy", **Carbon**, 42(7), 1123-1140.
- Brown, C. (2020) "Nanoscience Approaches for the Characterization of Carbon Black.", **Nanotechnology**, 28(4), 102-115.
- Brown, D. (2019) "Fire Hazards in Scrap Tire Storage", **Fire Safety Journal**, 42(1), 55-68.
- Brown, R. J. C. (2017) "Gas Adsorption Studies on Carbon Materials", **Adsorption Science Journal**, 22(1), 45-58.
- Buekens, A. (2006) "Introduction to feedstock recycling of plastics", Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels, Scheirs J, Kaminsky W, John Wiley & Sons, **John Wiley & Sons**, 3-41.
- Buthlezi, S. P., Olaniran, A. O., Pillay, B. (2012) "Textile dye removal from wastewater effluents using bioflocculants produced by indigenous bacterial isolates", **Molecules**, 17, 14260-14274.
- Calabrese, A., Casabianca, T., Casu, S., Cornacchia, G. and Galvagno, S. (2002) "Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results", **Waste Management**, 22, 917-23.
- Castells, X. E. and García, E. V. (2012) "La pirolisis: Tratamiento y valorizacion energética de residuos", **Ediciones Díaz de Santos**, Madrid, 513-515.
- Cheremisinoff, N. P. and Rezaian, J. (2005) "Gasification technologies. A primer for engineers and scientists", **Taylor & Francis**.
- Cretescu, I., Petrescu, S. and Secula, M. S. (2011) "An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation", **Desalination**, 277, 227-235.
- Cunliffe, A.M. and Williams, P.T. (1998) "Properties of chars and activated carbons derived from the pyrolysis of used tyres", **Environmental Technology**, 19, 1177-1190.
- Cunliffe, A.M. and Williams, P.T., (1998) "Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tires", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 44, 131-52.
- Çeçen, F. (2014) "Activated Carbon", **Encyclopedia of Chemical Technology**, DOI: 10.1002/0471238961.0103200902011105.a01.pub3.
- Çevre ve Orman Bakanlığı. "Su kirliliği kontrolü yönetmeliği." **T.C. Resmî Gazete**, Karbon Siyahı, <http://www.darteglobe.com/siyah-karbon>, (Ziyaret edilme tarihi; 16).

- Dai, J., Deng, H., Tao, G. and Yang, L. (2009) “Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation Application in methylene blue adsorption from aqueous solution”, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 2-3,1514-1521.
- European Tyre & Rubber Industry – Statistics 2011, ETRMA 2011, *ETRMA Position Paper on Circular Economy*.
- Fatta-Kassinos, D., Karaolia, P. and Michael-Kordatou, I. (2018) “The role of operating parameters and oxidative damage mechanisms of advanced chemical oxidation processes in the combat against antibiotic-resistant bacteria and resistance genes present in urban wastewater”, *Water Research*, 129, 208-230.
- Friedl, J., Schulze, D. G., Schwertmann, U. and Stanjek, H. (2000) “The effect of Al on Fe oxides. XIX. Formation of Al-substituted hematite from ferrihydrite at 25 C and pH 4 to 7”, *Clays and Clay Minerals*, 48, 159-172.
- Gögen, Y. (2023) “Modifiye magnetit yapılarının hazırlanması, karakterizasyonu ve analitik uygulamaları”, Yüksek Lisans, *Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan.
- Green, C., (2016) “Environmental Impact of Scrap Tire Disposal”, *Journal of Waste Management*, 30(4), 487-498.
- Gupta, S. (2020) “Scanning Electron Microscopy Analysis of Carbon Black Nanostructures” *Microscopy and Microanalysis*, 26(3), 212-225.
- Güçlü Aksakal, C. (2021) “Atık Lastik ve Biyokütleden Aktif Karbon Hazırlanması ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*.
- Gürellier, R. (2004) “Sularda düşük derişimlerde bulunan uranyumun polimerik adsorbanla tutulmasının kinetik incelenmesi”, Yüksek Lisans, *Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı*.
- Hatamie, A., Parham, H. ve Zargar, B. (2009) “Modifiye demir oksit manyetik nanopartiküller ile amarantın hızlı bir şekilde uzaklaştırılması ve geri kazanılması”, *Kemosfer*, 76 (4), 554-557.
- He, X. L. I., Wang, H. Z. and Xuan, X. J. (2009) “Review of Waste Tire Reuse& Recyding in China”, Current Situation, Problems and Countermeasures. *Adv Nat Sci*, 2 31-9.
- Hossain, M. A., Islam, T. S. and Zaker, Y. (2013) “Effect of various factors on the adsorption of methylene blue on silt fractionated from bijoypur soil”, *International Research Journal of Environment Sciences*, 2(6), 1-7.

- Jagmeet, S. and Jaspal, S. (2015) "Application of Waste Tyre Rubber in Construction Industry" Int J Civ, Struct, **Environ Infrastruct Eng Res Dev**, 5, 57-64.
- Janning, J., Kaminsky, W. and Sinn, H. (1976) "Processing of plastic waste and scrap tires into chemical raw materials. especially by pyrolysis", **Angewandte Chemie International Edition in English**, 15(11), 660-72
- Johnson, D. (2018) "Advanced Analytical Techniques for Carbon Black Evaluation in Tire Recycling", **Journal of Environmental Science and Engineering**, 15(2), 213-225.
- Johnson, M. (2015) "Economic Analysis of End-of-Life Tire Management", **Resource and Energy Economics**, 25(2), 137-154.
- Johnson, M. (2019) "Thermal Stability of Carbon Black: Insights from Thermogravimetric Analysis", **Thermal Analysis Review**, 35(3), 112-128.
- Johnson, M. (2020) "Infrared Absorption Spectroscopy for the Analysis of Surface Reactivity in Carbon Black", **Analytical Chemistry**, 36(9), 789-802.
- Jones, B. (2019) "Optical Absorption Spectroscopy of Carbon Black for Analytical Applications", **Analytical Chemistry**, 45(6), 789-798.
- Jones, L. (2018) "Surface Area and Porosity Characterization of Carbon Black Using BET Method", **Journal of Analytical Chemistry**, 40(4), 301-315.
- Kaminsky, W. and Scheirsi, J. (2006) "Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels", **JohnWiley & Sons**.
- Kayacan, S. (2007) "Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması", Yüksek Lisans, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı**.
- Kemppainen, M. and Walter, C. (2009) "Market Research-Tyre Recycling in Finland and Germany", **Humuspehtoori Ltd**.
- Kılıç, M. (2021) "Nano Çinko Hidroksit Kaplı Kahve Çekirdeği Bazlı Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Malahit Yeşili Giderimi", Yüksek Lisans, **Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bilim Dalı**.
- Koçkaya, G. (2016) "Anilin Mavisinin Atıksulardan Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorbent Kullanımı", Yüksek Lisans, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İstanbul**.
- Kotdawala, R. R. (2007) "Adsorption studies of hazardous air pollutants in microporous adsorbents using statistical mechanical and molecular simulation techniques", Doktora, **Worcester Polytechnic Institute, USA**.

- Li, J. H., Wang, Q. and Wen, Z. H. (2006) “Karbon nanotüp katot ve TiO₂-B nanotel anottan oluşan hibrit bir süperkapasitör”, *Gelişmiş Fonksiyonel Malzemeler*, 16(16), 2141-2146.
- Modern Dispersions Inc. (2011) “Insights On Carbon Black Fundamentals”.
- Mrad, M. and El-Samra, R. (2020) “Waste Tire Management: Lebanon Case Study”, Yüksek Lisans, *Rafik Hariri University*, Lebanon.
- NIH National Library of Medicine, *NCBI*, (2005) “Methylene Blue”
- Nieves, E. N. (2014) “Energy recovery from scrap tires a sustainable option for small islands like Puerto Rico”, *Sustainability*, 6:3105-21.
- O'Brien, S., Brus, L. ve Murray, C. B. (2001) “Baryum titanatın monodispers nanopartiküllerinin sentezi: genelleştirilmiş bir oksit nanopartikül sentezi stratejisine doğru”, *Amerikan Kimya Derneği Dergisi*, 123(48), 12085-12086.
- Orman, F. (2019) “Boyar madde gideriminde biyosorbent olarak doğal malzemelerin kullanılabilirliği”, (Doktora), *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim*.
- Öden, M. K. (2015) “Renkli atıksulardan endüstriyel atık malzeme (liç atığı) kullanılarak adsorpsiyon sisteminde boya giderimi”, (Doktora), *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*.
- Pradhan, D. and Singh, R. K. (2011) “Thermal Pyrolysis of Bicycle Waste Tyre Using Batch Reactor”, *Int J Chem Eng Appl*, 2, 332-6.
- Rafique, R. M. U. (2012) “Life Cycle Assessment of Waste Car Tyres at Scandinavian Environment Systems”, Yüksek Lisans, *Department of Chemical And Biological Engineering*, 1-36.
- Rubber Manufacturers Association (RMA) (2009) “Scrap tire markets in the United States 9th biennial Report”. *Rubber Manufacturers Association*.
- Sabry, F. (2022) “Nanomalzemeler: Nanopartiküller, sağlıklı olanları yalnız bırakarak tek tek kanser hücrelerini öldürebilecektir”, *Bir Milyar Bilgisi*, 2.
- Sharma, Y. C., Sillanpää, M. and Srivastava, V. (2015) “Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater”, *Ceramics International*, 41(5), 6702-6709.
- Smith, A. (2017) “Characterization of Carbon Black from End-of-Life Vehicle Tires”, *Journal of Material Science*, 42(3), 567-578.

- Smith, A. (2018) “Waste Tire Management: A Comprehensive Review” *Journal of Environmental Science*, 45(3), 321-335.
- Smith, J. (2016) “Introduction to Absorption Spectroscopy in Material Science” *Journal of Spectroscopy*, 28(5), 567-582.
- Smith, J. K. (2015) “Raman Spectroscopy in Carbon Materials Research”, *Carbon Science Journal*, 28(2), 75-89.
- Stanley, E. M. (1991) “Environmental Chemistry”, Fifth Edition, *Lewis Publishers*.
- Şahan, T. ve Şakir, Y. (2017) “Doğal pomza minerali ile Co (II) adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu için cevap yüzey yönteminin uygulanması”, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(7), 887-892.
- Türkyılmaz, A. (2018) “Sulu Çözeltilerden Nano Kil (Halosit) Yüzeyine Metilen Mavisi Adsorpsiyonu ve Kinetiği”, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20, 413-424.
- Varshney, K. (2014) “Carbon Nanotubes: A Review on Synthesis, Properties and Applications”, *International Journal of Engineering Research and General Science*, 2(4).
- W A, W and Carlson, T. F. (2004) “Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Second Edition” 220-250.
- Wang, H. (2017) “X-ray Diffraction Analysis of Carbon Black Crystal Structure”, *Journal of Crystallography*, 45(6), 789-802.
- Yakaboylu, O. (2010) “Atık lastik yönetimi ve atık lastik pirolizi model tesisi için yapılabilirlik çalışması”, Yüksek Lisans, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Yörükoğulları, E. (1997) “Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları”, *Anadolu Üniversitesi Yayınları*, Eskişehir.