

DERLEME

PLASTİK ATIKLARDAN KARBON NANOTÜP (CNT) ÜRETİMİ ÜZERİNE BİR DEĞERLENDİRME

Aysun ÖZKAN^{1,*}, Ece YAPICI¹, Zerrin GÜNKAYA¹, Müfide BANAR¹

¹ Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye

ÖZET

Plastikler günlük yaşantıda ve endüstriyel üretimde her alanda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. İhtiyaçları karşılamak için kullanılan plastiklerin çoğu kısa sürede atığa dönüştüğü için plastik atık miktarı da oldukça fazla olmaktadır. Mevcut durumda bir kısmı geri dönüştürülen, yakılan ya da depolanan plastiklerin hem çevresel hem de sağlık açısından yarattığı olumsuzlukları azaltmak adına bu atıkları ürüne dönüştürebilecek alternatif yöntemler araştırılmalı ve uygulanmalıdır. Bu noktadan hareketle, bu çalışmada plastik atıkların değerli bir malzeme olan karbon nanotüp (CNT) üretiminde kullanımı ele alınmıştır. Plastik atıklarla ilgili mevcut veriler, uygulama alanları değerlendirilmiş, CNT üretimi ile ilgili kısa bir bilgi verilmiş ve bu proseste karbon kaynağı olarak plastik türlerinin kullanımı irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, Plastik atık, Polietilen, Polipropilen

AN EVALUATION ON CARBON NANOTUBE (CNT) PRODUCTION FROM PLASTIC WASTES

ABSTRACT

Plastics are heavily used in every field of daily life and industrial production. Most of the plastics used to meet the requirements are converted to waste in a short time, so the amount of plastic waste is considerably high. Alternative methods of converting these waste into product should be investigated and applied in order to reduce the environmental and health hazards of some recycled, burned or stored plastics in the current situation. From this point of view, this study deals with the use of plastic waste in the production of carbon nanotube (CNT), a valuable material. Present data and application areas related to plastic wastes were evaluated, brief information about CNT production was given and the use of plastic types as carbon source in this process was examined.

Keywords: Carbon nanotube, Plastic waste, Polyethylene, Polypropylene

1. GİRİŞ

Plastik; polimerlerin katkı ve dolgu malzemeleri karıştırılarak işlenmesiyle elde edilen, 1940'lı yıllardaki ticari gelişmelerden beri günlük yaşamda ve üretim süreçlerinde yaygın olarak kullanılan önemli bir malzemedir [1]. Polimerlerin en fazla kullanıldığı sektör olan ambalaj sektörünü, inşaat, otomotiv ve elektrikli ve elektronik cihaz sektörleri takip etmektedir [2]. Dünya genelinde yılda 100-160 milyon ton plastik atık üretilmekte ve bu da kentsel katı atıkların toplam kütesinin % 8-12'sini temsil etmektedir [3]. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayınlanan Ulusal Atık Yönetimi ve Eylem Planı'na göre (2016-2023) Türkiye'de 2014 yılında 4 milyon ton ambalaj atığı oluşmuş ve bu atıkların 2.392.374 tonu kaynağında ayrı toplanarak geri dönüşüme kazandırılmıştır.

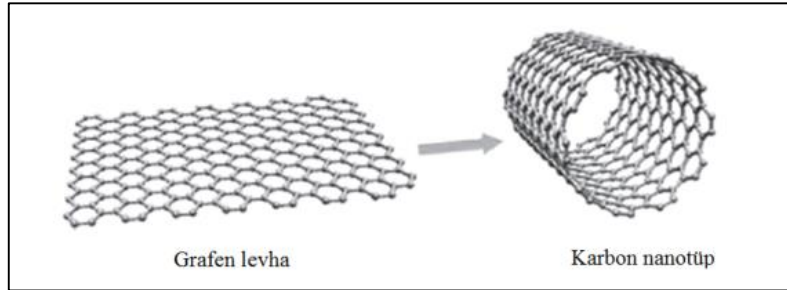
Plastik atıkların bir kısmı; plastik olarak, diğer kimyasallara dönüştürülerek veya enerji olarak geri kazanılmaktadır. Bununla birlikte, hala önemli bir kısmı depolanmaktadır [2]. Atık plastiklerin işlenmesinde mekanik ve kimyasal geri dönüşüm iki temel alternatiftir. Kullanılmış plastiklerin yeni

*Sorumlu Yazar: aysunozkan@anadolu.edu.tr

ürünlere mekanik olarak geri dönüşümü, atık plastikler için tercih edilen bir yöntemdir. Bununla birlikte, tüm atık plastiklerin sadece % 15-20'si mekanik geri dönüşüm teknolojileri ile etkili bir şekilde geri dönüştürülebilmektedir. Kimyasal geri dönüşüm işlemi, atık plastiklerin çeşitli kimyasal tepkimelerle (hidroliz, alkoliz, glikoliz, piroliz, gazlaştırma, hidrokraking ve katalitik bozunuma vb.) kimyasallara dönüştürülmesidir. Ancak, elde edilen ürünlerin piyasa değerinin düşük olması nedeniyle seçilen polimerler (poli(metil metakrilat) gibi) dışında endüstriyel kimyasal geri dönüşüm henüz yaygın değildir [4].

Karbon nanotüpler (Carbon Nanotube: CNT); geniş bir uygulama yelpazesinde kullanıma sahip olmaları sebebiyle son yıllarda oldukça ilgi çeken, yüksek değerli malzemelerdir [5]. Sumio Iijima tarafından 1990'ların başında keşfedilmelerinden bu yana; olağanüstü mekanik, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı pek çok araştırmaya konu olmuşlardır [6]. Örneğin, çekme mukavemetleri paslanmaz çelikten 100 kat fazla iken (≈ 150 GPa), yoğunlukları yaklaşık altı kat daha düşüktür ($1100-1300$ kg/m³). Geniş boyut (uzunluk/çap) oranı, çevresel ve kimyasal stabilite, elmasla karşılaştırılabilir termal iletkenlik (3000 W/m/K) ve bakır ile karşılaştırılabilir elektriksel iletkenliğe sahiptirler [7]. CNT'lerin olası uygulamaları; iletken filmler, güneş pilleri, yakıt hücreleri, süperkapasitörler, transistörler, bellekler, ekranlar, ayırma membranları ve filtreler, arıtma sistemleri, sensörler, giysiler vb. alanları içermektedir [8].

CNT'ler, Şekil 1'de gösterildiği gibi silindirik olarak düzenlenmiş karbon atomlarıdır. Tek duvarlı nanotüpler (Single Walled Carbon Nanotube: SWCNT) ve çok duvarlı nanotüpler (Multi-Walled Carbon Nanotube: MWCNT) olmak üzere iki tip CNT bulunmaktadır. SWCNT'ler tek katmanlı karbon atomu tabakası veya grafen içerirken, MWCNT'ler eş merkezli veya spiral şeklinde oluşturulmuş iki veya daha fazla grafenden oluşur [9]. İdeal SWCNT'ler, grafen tabakasının nasıl sarıldığına bağlı olarak zikzak, koltuk ve kiral olmak üzere üç olası kristalografik konfigürasyona göre sınıflandırılır. Zikzak yapıda, her altıgenin iki karşılıklı C-C bağları tüp eksenine paralel iken, koltuk yapıda C-C bağları eksene diktir. Diğer tüm düzenlemelerde, ters C-C bağları tüp eksenine bir açı yapar ve bunun sonucunda sarmal nanotüp olarak adlandırılan kiral yapı oluşur [6].



Şekil 1. Karbon nanotüp gösterimi [4]

Başlangıçta, karbon nanotüpleri üretmek için ark deşarjı yöntemi kullanılmıştır. Daha sonra, lazer ablasyonu veya kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition: CVD) gibi diğer teknikler incelenmiştir. Aslında bunlar üç ana üretim yöntemidir. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Tablo 1'de verilmiştir [9]. Bununla birlikte, günümüzde CNT sentezinde yaygın olarak kabul edilen yöntem, basitliği ve düşük maliyetinden dolayı CVD yöntemidir.

Tablo 1. CNT sentez tekniklerinin avantajları ve dezavantajları [10]

Yöntem	Tipik verim (%)	Avantajlar	Dezavantajlar
Ark deşarjı	30-90	Basit işlem, ucuz, yüksek verim ve yüksek saflık, çap= 1-20 nm	Rastgele uzunluktaki kısa tüpler, kesikli proses
Lazer ablasyonu	≈ 70	Yüksek saflık, iyi çap kontrolü	Ekipmanın maliyeti yüksek, kesikli proses
Kimyasal buhar biriktirme	≈ 95	Yüksek saflık, uzun tüpler, kolay işlem, sürekli proses, çap= 0,8-2 nm	Yüksek kusurlar mevcut

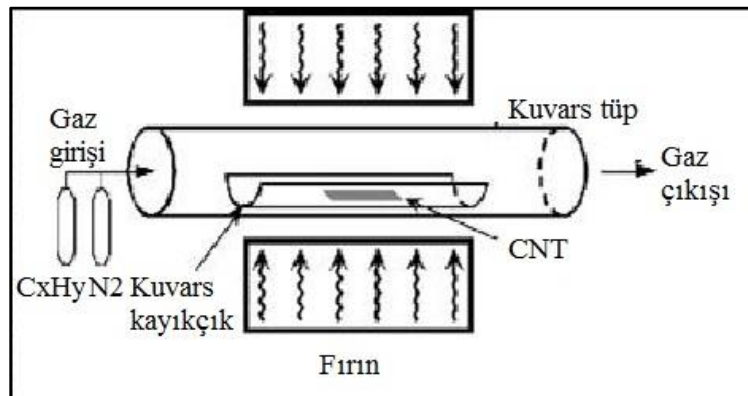
CNT'lerin CVD yöntemi ile sentezinde metan, doğal gaz, asetilen, benzen vb. yaygın olarak kullanılan geleneksel karbon kaynaklarıdır. CNT'ler; polietilen (PE), polivinil alkol, polipropilen (PP), politetrafloroetilen ve polikarbosilan gibi farklı polimer türlerinden piroliz yoluyla sentezlenebilmektedir [4]. Bu durumda atık plastikler, bol miktarda bulunan bir karbon kaynağı olarak ortaya çıkmaktadır. Böylece bir atık türünden değerli ürünler üretmenin yanısıra, çoğu zaman geri dönüştürülmesi güç olan atık plastiklerle ilgili atık yönetimi konusunda da önemli bir alternatif olarak gündeme gelmektedirler [5].

2. KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ

Çeşitli üretim teknikleri arasında CNT sentezinde yaygın olarak kabul edilen yöntem, basitliği ve düşük maliyetinden dolayı CVD yöntemidir (Şekil 2). Bu yöntem ilk olarak 1960'lı ve 1970'li yıllarda geliştirilmiş ve karbon fiber ve karbon nanofiber üretiminde başarıyla kullanılmıştır. 1996'da CVD, CNT'lerin büyük ölçekli üretimi ve sentezi için potansiyel bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır [6]. Günümüzde, katalitik kimyasal buhar biriktirme (Catalytic Chemical Vapour Deposition: CCVD) yöntemi, büyük ölçekli CNT üretimi ve çeşitli cihazlara CNT'lerin entegrasyonu için ekonomik olarak uygulanabilir tek yöntem olarak düşünülmektedir [10].

CVD ile CNT sentezinde, katalizör substrat üzerine çöktürülür ve daha sonra katalizörün çekirdeklenme işlemi, kimyasal aşındırma veya ısıl tavlama ile gerçekleştirilir. Geçiş metali nanopartikülleri (Fe, Ni ve Co) geleneksel olarak CNT'lerin büyümesini katalizlemek için kullanılır. Önceden hazırlanmış destek malzemesi, büyüme işlemi için tüp şeklinde bir reaktöre yerleştirilir. Reaktör yeterli reaksiyon sıcaklığına ($600-1200^{\circ}\text{C}$) ısıtıldıktan sonra hidrokarbon gazı (etilen, metan, asetilen vs) ve bir proses gazı (azot, hidrojen, argon) karışımı ile belirli bir süre boyunca (genellikle 15-60 dakika) reaksiyona sokulur. Karbon öncülünün parçalanması gerçekleştiğinde, CNT'ler reaktördeki katalizör parçacığı üzerinde büyür ve sistem oda sıcaklığına soğutulduktan sonra reaktör duvarlarından ve destek yüzeylerinden toplanır. Katalizör parçacığı, büyüyen karbon nanotüpün altında veya üstünde kalabilir [6].

Aslında CNT'lerin büyümesi için buhar-sıvı-katı (Vapour-Liquid-Solid: VLS) ve buhar-katı-katı (Vapour-Solid-Solid: VSS) olmak üzere kabul edilen iki mekanizma bulunmaktadır. VLS mekanizmasında, ilk olarak bir hidrokarbon gazı, birincil karbon atomları oluşturmak üzere katalizör parçacıklarının yüzeyinde adsorbe olur ve ayrışır. Karbon atomları daha sonra yarı kararlı sıvı karbür oluşturmak üzere nanopartikül katalizörünün içerisinde çözünür ve partikül içinde dağılır. Son olarak katı karbon, bir karbon nanotüp oluşturmak üzere partikülün arka ucunda çöker. VSS mekanizmasında; ilk önce hidrokarbon ayrışır ve sonra ayrılmış karbon atomları katalizör parçacığı üzerine dağılır. Son olarak karbon, nanotüp büyümesi şeklinde çöker [11]. CVD ile CNT büyümesinin ana parametreleri karbon kaynağı, katalizör ve büyüme sıcaklığıdır. Düşük sıcaklıkta ($300-800^{\circ}\text{C}$) MWCNT'ler üretilirken, daha yüksek sıcaklıklarda ($600-1150^{\circ}\text{C}$) SWCNT'ler üretilmektedir [6].



Şekil 2. CVD sisteminin basit şematik gösterimi

3. KARBON KAYNAKLARI

Karbon kaynağının moleküler yapısı, üretilen CNT'lerin morfolojisini, büyüme oranını ve katalizörün ömrünü önemli ölçüde etkiler. MWCNT'ler hidrokarbonların çoğundan kolayca büyürken; SWCNT'ler metan, karbon monoksit gibi yüksek sıcaklıkta makul kararlılığı olan hidrokarbonlardan büyümektedir. Öte yandan MWCNT'lerin benzen, asetilen gibi verimli karbon kaynakları yüksek sıcaklıklarda dengesizdir ve bu nedenle nanotüpler dışındaki karbonlu bileşiklerin çökmesine yol açar.

Araştırmacılar, CVD ile CNT üretimi için çeşitli karbon kaynakları kullanmışlardır. En yaygın olarak kullanılanları metan, asetilen, etan, benzen, etilen, ksilen, karbon monoksit, izobütan ve etanoldür. Ayrıca diğer organik bileşikler, özellikle polimerler, CNT üretimi için başarıyla kullanılmıştır [6].

Karbon kaynağı olarak plastiklerin kullanılması da bir diğer seçenektir. Karbon açısından zengin plastik atıklar, uygun bir yöntemle CNT gibi yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülebilirse, plastik atıkların yönetimi ve CNT üretimindeki eksiklikler aynı anda çözümlenerek önemli kazançlar elde edilebilir [12].

Literatürde yer alan, polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinil klorür (PVC) gibi plastiklerden CNT üretimine ait çalışmaların temel özellikleri Tablo 2'de verilmiştir. Tablodan yöntem olarak çoğunlukla CVD'nin tercih edildiği ve özellikle nikel katalizörünün kullanıldığı görülmektedir. Takip eden bölümlerde ise bu tür plastik / atık plastiklerle yapılan çalışmalar açıklanmıştır.

Tablo 2. Plastiklerin karbon kaynağı olarak kullanıldığı çalışmalar

Karbon kaynağı	Yöntem	Katalizör	Referans
PE	CVD	Katalitik yatak malzemesi	[13]
PE	Otoklav (yakma)	Kobalt asetat	[14]
PE	Kuvars tüp (yakma)	Organik modifiye montmorillonit ve Ni ₂ O ₃	[15]
PE	CVD	Fe/Al ₂ O ₃	[2]
PE	Piroliz	Kobalt (II) asetat dihidrat	[16]
PE	CVD	Fe/Al ₂ O ₃	[5]
PP	CVD	Ni	[4]
PP	Gazlaştırma	Ni/Ca-Al ve Ni/Zn-Al	[17]
PP	CVD	Ni	[18]
PP	Kül fırını (yakma)	Ni/Mo/MgO	[19]
PP	Otoklav (yakma)	Ni/Mo/MgO	[20]
PP, PE ve PVC	Kuvars tüp (yakma)	Ferrosen	[21]
PE, PP, PS, PVC ve diğer	CVD	Ni-Mn-Al	[22]
PE: Polietilen, PP: Polipropilen, PVC: Polivinil klorür, PS: Polistiren			

3.1. Polietilen (PE)

Bugün petrol, polimer endüstrisi için ana kaynaktır. En önemli ürün; etan, propan, nafta, gaz yağı ve ham petrol de dahil olmak üzere çeşitli hidrokarbon kaynaklarından ticari olarak üretilen etilendir [23]. PE üretmek için kullanılanlara ilaveten etilen; vinil klorür üretmek için klorürle, stiren üretmek için benzenle ve etilen oksit ve etilen glikol üretmek için oksijen ile reaksiyona girmektedir. Bu nedenle PVC; PS, polyesterler ve polieterlerin başlangıç malzemesidir [24]. PE, toplam plastikler arasında %

29'luk pazar payı ile en çok kullanılan polimerdir [2]. Düşük fiyatına ek olarak, PE'nin temel özellikleri, çok çeşitli frekanslarda çok iyi kimyasal direnç, iyi işlenebilirlik, tokluk, esneklik ve şeffaf ince filmlerde mükemmel elektrik yalıtımına sahip olmasıdır [25]. Polietilenin sınıflandırılması yoğunluk ve kimyasal özellikleri baz alınarak çeşitli kategorilerde yapılmasına karşın en fazla Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE) ve Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE) olarak üretilmektedir. HDPE ve LDPE atıkları ise, eritilerek granül haline getirilmekte ve yeniden plastik üretiminde kullanılmaktadır. Literatürde özellikle, LDPE'nin CNT üretiminde kullanıldığı farklı çalışmalar mevcuttur. Bu bağlamda öncelikle, kullanılmamış ve atık PE'den üretilen MWCNT'lerin özellikleri incelenmiş ve verimde ve kalitede çok az farklılıklar görülmüştür [13]. Arena vd.'nin çalışmasında, bu farklılığı araştırmak için CVD yöntemi ile akışkan yataklı bir reaktör kullanılmıştır. Deneyler, yatak sıcaklığı 450-850 °C aralığında ve gaz akışkanlaştırma hızı 0,05-0,4 m/s aralığında değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karbonlu malzemede yatak malzemeleri ve metal kalıntılarının olduğu görülmüş ve 1:1 sulu HF ve HNO₃ karışımında sonikasyon yöntemiyle yaklaşık % 90-95 oranında bir saflığa ulaşılmıştır. Elde edilen ürünün hem morfolojik hem de yapıların ortalama uzunluğu açısından ticari örneklerle benzer olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, atık PE'lerin CNT üretiminde en az kullanılmamış PE'ler kadar başarıyla hammadde olarak kullanılabilmesini ve atığın değerlendirilmesi açısından önemli bir çıktı olduğunu göstermesi açısından bu çalışma oldukça önemlidir.

CNT üretimi sırasında ürünün üzerinde büyüebilmesi için metalik bir ortam olması gerekmektedir. Bunun için PE hammaddesi ile nikel, demir, alüminyum ve kobalt içeren katalizörlerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalardan birisi olan, Nie ve Yuan [15]'in yaptıkları çalışmada LDPE, organik modifiye montmorillonit (OMT) ve nikel oksit (Ni₂O₃) katalizörlüğünde MWCNT'lerin oluşturulması için kullanılmıştır. Karbonizasyon deneyleri, bir kuvars tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Numuneler önceden N₂ veya N₂/O₂ karışımı ile temizlenmiş kuvarsa yerleştirilmiş ve karbonizasyon, 400-800 °C aralığında 10 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Ürünler, saflaştırma için konsantre HF'de 12 saat boyunca işleme tabi tutulmuş ve ardından 12 saat konsantre HNO₃ çözeltisi içinde karıştırılmıştır. Daha sonra saflaştırılmış kalıntı 80° C'de vakumda kurutulmuştur. N₂ atmosferi ve yüksek sıcaklıktaki MWCNT'ler LDPE/Ni₂O₃ veya LDPE/OMT/Ni₂O₃ kompozitlerinden neredeyse eşit çap dağılımı ile üretilebilmişlerdir. Sadece OMT ilavesi ile hiçbir MWCNT oluşumu görülmemiştir. Bununla birlikte; OMT, MWCNT oluşumunun verimliliği üzerinde önemli bir rol oynamıştır. LDPE/OMT/Ni₂O₃'in MWCNT verimi, LDPE/Ni₂O₃'in yaklaşık 5,5 katı daha fazla olmuştur. MWCNT oluşumu için gerçek aktif bölge Ni₂O₃ yerine Ni'dir. İndirgeyici ürünlerin etkisiyle, Ni₂O₃ yerinde Ni(0) 'a indirgenmekte, daha sonra Ni(0) yüksek sıcaklıkta LDPE piroliz ürünleriyle temas ederek MWCNT oluşumunu katalize etmektedir. Çalışmanın sonucunda, CNT'lerin verimini daha da artırmak için Ni₂O₃'in nano parçacık boyutunda kullanılmasına dikkat edilmesi gerektiği belirtilmiştir.

Arnaiz vd. [2], katalitik kimyasal buhar çöktürme (CCVD) yöntemini kullanarak, PE pirolizinden elde ettikleri gaz üründen Fe/Al₂O₃ katalizörlüğünde CNT üretmişlerdir. 600-800 °C arasında değişen sıcaklıklarda denemeler yapılmıştır. 20 nm çapında ve mikrometre mertebesinde bir uzunlukta, MWCNT'ler elde edilmiştir. PE pirolizinden elde edilen gazın yeterli hidrokarbon (özellikle etilen ve propilen) ve hidrojen içerdiği görülmüştür. En yüksek verime 650 °C'de ulaşılmış ancak en kaliteli MWCNT'ler 700 °C'de elde edilmiştir. Ayrıca, sadece etilen ve propilen tüketildikten sonra kalan gazın da enerji üretimi gibi farklı amaçlar için kullanılabilmesi görülmüştür. Üretilenden fazla hidrojen eklenmesi gerekmediği için prosesin ekonomik ve sürdürülebilir olduğu sonucuna da ulaşılmıştır. Yine Fe/Al₂O₃ katalizörlüğünde gerçekleştirilen LDPE'nin iki aşamalı pirolizi ile hidrojen ve CNT'ler üretilmiştir [5]. LDPE'nin 1 gramı 600 °C'de piroliz edildikten sonra oluşan gaz halindeki ürünler ikinci reaktöre gönderilmiştir. İkinci aşamadaki sıcaklık; 700, 800 ve 900° C olmak üzere farklı sıcaklıklar kullanılarak değiştirilmiştir. Katalizör sıcaklığındaki artış hem karbon nanotüplerinin hem de hidrojenin verimini arttırmıştır. Büyüme sıcaklığı 800° C iken, LDPE miktarı 0,5; 0,75; 1 ve 1,25 g arasında değiştirilmiş ve katalizör miktarı 0,5 g'da sabit tutulmuştur. Katalizöre göre hammadde miktarının değiştirilmesi hem CNT'ler hem de hidrojen üretimi üzerinde etkili olmuştur. Daha fazla hammadde kullanılmasıyla daha fazla karbon kaynağı oluşmuş ve katalizör gramı başına daha büyük miktarda

CNT'ler meydana gelmiştir. Bununla birlikte, CNT'lere dönüştürülen hammadde yüzdesi ve hidrojen gazı açısından bir azalma gözlemlenmiştir. Plastiğin CNT'lere dönüşümü 0,5 g LDPE kullanıldığında ağırlıkça % 29,1 iken; 1,25 g LDPE ile ağırlıkça % 13,1'e düşmüştür. Bunun nedeni, aşırı yüklendiğinde katalizör etkinliğinin azalması ve hidrokarbon gazların çoğunun reaksiyona girmeden çıkmasıdır.

HDPE'nin hammadde olarak kullanıldığı bir çalışmada ise ağırlıkça % 20'lik kobalt asetat (CoAc) katalizör ile azot atmosferi altında 5 cm³'lük bir otoklav kullanılmıştır [14]. Ardından otoklav fırına yerleştirilmiş ve 700 °C'ye ısıtılmıştır. CoAc varlığında HDPE'nin termal ayrışması sırasında oluşan otojenik basınç altında gerçekleşen kimyasal reaksiyon MWCNT 'lerin büyümesine ortam sağlamıştır. Bu işlem, ağırlıkça % 20 CoAc içeren 1 g HDPE karışımından, koyu siyah bir toz halinde 0,4 g MWCNT üretimini sağlamıştır. MWCNT'lerin çapları 80 nm'den büyüktür ve ilk reaksiyon süresinin 2 saati içinde 1µm'den fazla bir uzunluk gözlemlenmiştir.

Katalizör olarak kobalt (II) asetat (CoAC)'ın kullanıldığı bir çalışmada ise, LDPE pirolizi ile MWCNT hazırlanmış ve ticari MWCNT'ler (Nanocyl NC3100) ile karşılaştırılmıştır [16]. Pol ve Thiyagarajan [14]'ın çalışmasından yola çıkarak; 2,4 g PE ve 0,6 g kobalt (II) asetat dihidrat karıştırılmış ve otoklavda 3 saat süreyle 700 °C'de ısıtılmıştır. Soğuduktan sonra elde edilen ürünün verimi yaklaşık 1 g bulunmuştur. Hazırlanan MWCNT'lerin difraktogramında; ticari MWCNT'lerin aksine, grafit için tipik pik noktalarının yanı sıra metalik Co için karakteristik pikler de gözlemlenmiştir. Hazırlanan MWCNT'lerin 0,111 mW'luk lazer gücüyle kaydedilen Raman spektrumunda gözlenen bantlar, numunedeki Co parçacıklarının Co₃O₄'e yükseltlendiğini açık bir şekilde göstermiştir. TGA sonuçları, MWCNT'lerin 350 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğunu ve bu sıcaklığın üstünde termo-oksidatif ayrışma işleminin hızlı bir şekilde ilerlediğini ve yaklaşık 420 °C'de tamamlandığını göstermiştir.

Hem LDPE hem de HDPE ile farklı çalışma ortamlarında gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde, çok duvarlı karbon nanotüp üretiminin hem verim hem de kalite açısından başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ve ticari ürünlerle karşılaştırılabilir ürünler elde edilebileceği görülmektedir. Dolayısıyla kentsel ve endüstriyel atıkların içerisinde önemli bir paya sahip olan PE atıklar için CNT üretimini alternatif bir yöntem olarak değerlendirmek mümkündür. Bu konuyla ilgili literatürde tamamlanmış herhangi bir çalışma olmamakla birlikte, yine yüksek oranda özellikle LDPE içeren kompozit ambalaj atıklarının da bu yaklaşımla ele alınması söz konusu olabilir. Özellikle gıda ambalajlarında kullanılan C/LDPE (Kompozit LDPE), farklı malzemelerden yapılmış, elle birbirinden ayrılması mümkün olmayan, ambalajın dayanıklılığını arttırmak ve malzemelerin kendilerine özgü özelliklerini birleştirmek amacıyla en az iki farklı malzemenin tam yüzeylerinin birleştirilmesi ile elde edilen ve geri dönüşümleri de oldukça zor olan ambalaj türlerindedir. O nedenle, söz konusu ambalajların pirolizi ile katı üründen alüminyum, sıvı üründen değerli bir kimyasal hammadde (vaks) ve gaz üründen de CVD yöntemiyle CNT üretim potansiyeli araştırılmalıdır.

3.2. Polipropilen (PP)

Propilen genellikle etilen imalatının bir yan ürünü olarak elde edilir. Bununla birlikte; propilen için artan talep ile birlikte teknoloji, etilen ile bütülenin reaksiyonu sonucu propilen üretmek üzere geliştirilmiştir [26]. Propilen, PP'de kullanılmayan yanı sıra; akrilonitril üretmek için amonyak ile, propilen oksit üretmek için oksijen ile, fenolik reçineler ve metilmetakrilat üretmek için kullanılan kümin eldesi için benzen ile reaksiyona sokulur [24]. PP otomotiv sanayi, gıda ve tekstil ambalajlaması gibi farklı sektörlerde kullanılan termoplastik bir malzemedir ve kentsel atıkların içerisinde en fazla bulunan plastik atık türüdür. PP atıkları PE'e benzer şekilde granül haline getirildikten sonra oyuncak, sentetik halı tabanı vb. ikincil ürünlere dönüştürülmektedir.

Polipropilen, CVD yöntemi ile CNT üretiminde sıkça kullanılmıştır. Liu vd. [4], PP'yi MWCNT'lere ve hidrojene dönüştürmek için iki aşamalı bir reaksiyon gerçekleştirmişlerdir. Proses, bir vidalı fırın reaktörde PP'nin HZSM-5 zeoliti üzerinde katalitik olarak pirolizi ve ardından da CNT'ler ve hidrojen

üretmek üzere bir hareketli yataklı reaktörde nikel katalizör üzerinde piroliz gazlarının katalitik ayrışması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Nihai gazın esas olarak hidrojen ve metandan oluştuğu görülmüştür. SEM ve TEM görüntüleri, hareketli yataklı reaktördeki karbon ürünlerinin MWCNT şeklinde olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca bu çalışmada piroliz sıcaklığının (550-750 °C) ve ayrışma sıcaklığının (500-800 °C) iki aşamalı reaksiyon sisteminin performansı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Bunun sonucunda, MWCNT verimi ile kalitesinin ve hidrojen konsantrasyonunun, piroliz sıcaklığının 650 °C, ayrışma sıcaklığının ise 700 °C olduğu durumda maksimuma ulaştığı görülmüştür. Wu vd. [17]'nin çalışmasında, atık PP'nin buhar altında Ni/Ca-Al ve Ni/Zn-Al katalizörleri kullanılarak gazlaştırılması iki aşamalı bir reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. GC ve GC/MS analizleri, 0,5 g atık PP'nin Ni/Ca-Al katalizör varlığında 800° C'de gazlaştırılması sonucunda hacimce % 34,1 H₂ (üretilen hidrojenin hacmi, maksimum teorik hidrojen üretimi ile bölünmüştür) elde edildiğini göstermiştir. Aynı zamanda, reaksiyona giren katalizörün yüzeyinde yan ürün olarak 50 nm çap ve 10 µm uzunluğa sahip karbon filamentler (CNF) üretilmiştir. Atık polipropilenin katalitik buhar gazlaştırmasından MWCNT'ler üretildiğini gösteren TEM görüntülerinden, karbon filament eksenine paralel grafen katmanları gözlemlenmiştir. Raman spektrumu sonuçları, elde edilen CNT'lerin ticari CNT'lere oranla yüksek grafitli ve yüksek saflıkta olduğunu göstermiştir. Ni/Zn-Al katalizör kullanıldığında ise hidrojen üretimi artarken CNT üretimi azalmıştır. Her iki tipteki katalizör benzer gaz konsantrasyonları göstermiştir. Mishra vd. [18] ise araştırmalarında karbon kaynağı olarak atık PP plastik kullanarak, Ni katalizör varlığında tek aşamalı CVD ile 800°C'de MWCNT'leri sentezlemişler ve süper kondansatör uygulamasında kullanmışlardır.

Bajad vd. [19] atık PP ve katalizörün kül fırınında yakılması ile CNT üretmişlerdir. Parçalanmış PP atığı (4 g) ve farklı molar oranlarda Ni, Mo ve MgO iyonlarının sol-jel metoduyla sentezlenmesi ile elde edilen katalizör (0,1 g) silika kroze yerleştirildikten sonra, kurşunla kaplanan kroze 800 °C'deki fırında 10 dakika tutulmuştur. Karbon ürünü, kroze oda sıcaklığında soğutulduktan sonra toplanmıştır. Ni, Mo, MgO metal iyonlarının karbon verimi üzerindeki katalitik aktivitesi, karışım deneyinde D-optimal tasarım tekniği kullanılarak incelenmiştir. Ni_{0,8}Mo_{0,1}MgO_{0,1} katalizörün daha fazla karbon ürünü ürettiği görülmüştür. Regresyon modeli statik olarak anlamlı bulunmuştur ve Ni bileşeninin mol fraksiyonundaki artışla verimin daha da artabileceğini önermektedir. Bu çalışma, atık plastik maddenin optimum orantılı Ni/Mo/MgO katalizör ile yakma yöntemiyle CNT'ye dönüştürülebileceğini göstermektedir. Bajad vd. [20] sonraki bir çalışmada CNT sentezi için karbon kaynağı olarak atık PP şişeleri kullanmışlardır. Şişeler 1 cm x 1 cm'lik küçük parçalara bölünmüş ve PP (6 g) katalizör tutucusunun alt tepsisine yerleştirilmiştir. Diğer tepsiler 4:0 ve 2:1 molar oranında hazırlanan 0,1 g Ni/Mo/MgO katalizör ile doldurulmuş ve daha sonra katalizör tutucu otoklava yerleştirilmiştir. Sıcaklık 800 °C'ye ayarlanmış ve ısıtma işlemi 30 dakika sürmüştür. Daha sonra otoklav oda sıcaklığına soğutulmuş karbon ürünü toplanmıştır. 40-60 nm'lik bir çapa sahip olan CNT'lerden maksimum 3,2 g/6 g PP verim sağlanmıştır. TGA analizi, sentezlenen CNT'lerin metal katalizörlü safsızlıklar içerdiğini ve kimyasal arıtmıla (konsantre hidroklorik asit (%37) içinde 30 dakika ultrasonik işlem) % 99,8 saflığa kadar saflaştırılabileceğini göstermiştir.

3.3. Diğer Plastikler

Araştırmacıların PE ve PP'nin yanısıra, bunlarla karşılaştırdıkları veya bunlarla bir karışım olarak kullandıkları diğer plastik türleri ile yapılmış çalışmalar da mevcuttur. Yang vd. [21] tarafından yapılan çalışmada; ayrı seramik teknelere yerleştirilen PP (2 g) ve ferrosen (0,1 g) boru şeklindeki bir kuvars reaktörünün farklı bölgelerinde sabitlenmiştir. Daha sonra reaktör üç kademeli bir elektrikli fırına konulmuştur. Birinci kademede, 120-140° C'de bir dakika boyunca 0,1-0,8 g/dk hızla ferrosen süblimasyonu gerçekleştirilmiş olup ikinci kademede ise PP 450° C'de piroliz edilmiştir. 800° C'lik yüksek sıcaklıktaki üçüncü kademe, CNT büyümesi için CVD bölgesi görevi yapmaktadır. 30 dakikalık bir büyümeden sonra fırın doğal olarak oda sıcaklığına soğutulmuş ve Ar ve H₂ ile süpürüldükten sonra reaktördeki nihai ürün bıçaklarla soyulmuştur. Karbon kaynağı olarak PP kullanıldığında, CNT dizilerinin büyüme hızı yaklaşık 12 µm/dk civarında olmuştur. Dizideki CNT'ler 100 µm'lik bir uzunluk

ile üniform bir dağılıma sahiptir. SEM görüntüleri, düz ve eğri CNT'lerden oluşan CNT dizilerinin ayrıntılı yapısını göstermektedir. Raman spektrumu, PP'den elde edilen CNT dizilerinin düşük kusurlara sahip olduğunu göstermiştir. TGA sonucundan, CNT dizilerinin % 97,4 gibi yüksek saflığa sahip olduğu görülmüştür. CNT'lerin çapının, büyüme sıcaklığı veya katalizör besleme hızını kontrol ederek ayarlanabileceği görülmüştür. Çalışmada, PE ve PVC gibi başka plastikler de kullanılmış ve PE'den elde edilen ürünün temiz yüzeyli iyi bir morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsü, CNT'lerin sıralı grafit tabakalarındaki kusurların düşük olduğunu göstermiştir. PVC'den gelen Cl elementi kısmen metal katalizör parçacıklarını olumsuz etkilemiş ve HRTEM görüntüsünde, grafit tabakalarının düzensiz ve yüksek kusur yoğunluğuna sahip olduğu ortaya çıkmış bu nedenle düzensiz grafit katmanlarına sahip CNT'ler oluşmuştur. Ancak ürünlerde Cl atomlarına rastlanmamıştır. Sonuç olarak; hem PP hem de PE ve PVC'nin, CNT dizilerinin üretilmesi için iyi bir karbon kaynağı olabileceği görülmüştür.

Wu vd. [22] tarafından yapılan çalışmada; buhar ve bir Ni-Mn-Al katalizör varlığında iki aşamalı bir reaksiyon sistemini içeren bir piroliz reformasyon teknolojisi kullanılarak, atık plastiklerden hem hidrojen hem de yüksek değerli CNT'ler üretilmiştir. Atık plastikler; bir atık motor yağı konteyneri (ağırlıkça % 68,3 HDPE, % 13,3 LDPE, % 9,5 PP, % 1,1 PS ve % 4,8 diğer) ve HDPE ve PVC içeren atık plastikten oluşmaktadır. Ham plastik numune ilk reaktörde piroliz edildikten sonra türetilen piroliz buharı doğrudan katalizör bulunan/bulunmayan ikinci bir reaktöre iletilmiş ve katalizör varlığında karbon nanotüpler üretilmiştir. Her deney için 1 g atık plastik numunesi birinci aşamadaki piroliz reaktörüne yerleştirilmiş ve ikinci aşamadaki katalitik reaktöre 0,5 g Ni-Mn-Al katalizörü yerleştirilmiştir. N₂, 80 mL/dk'lık bir akış hızı ile taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Deney, katalitik yatağı 40° C/dk'lık bir ısıtma hızı ile 800 °C'lik istenen sıcaklığa ısıtmak suretiyle başlatılmıştır. Katalizör yatak sıcaklığına erişildiğinde, piroliz reaktörü, 40° C/dk'lık bir ısıtma hızı ile 500 °C'ye kadar ısıtılmaya başlamış ve su 2,85 g/saat akış hızıyla enjekte edilmiştir. Katalitik yataktan çıkan ürünler yoğunlaştırılmıştır. H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂-C₄ hidrokarbon gazları ve N₂ içeren yoğunlaşmayan gazlar numune torbasıyla toplanmış ve gaz kromatografisi kullanılarak analiz edilmiştir. Hidrojen üretimi, Ni-Mn-Al katalizör ilavesi ile önemli ölçüde artmıştır. En düşük hidrojen üretimi (81,8 mmol H₂/g plastik), motor yağı konteynerlerinden gelen atık plastik kullanılarak üretilmiştir. Hidrojende azalma, atık plastik numunedeki artık motor yağı, PS ve diğer plastik maddelerden kaynaklı kirliliğe bağlanmıştır. Cl'nin varlığı, katalizör yokluğunda HDPE numunesi (56,6 mmol H₂/g plastik) ile karşılaştırıldığında HDPE/PVC örneği (43,2 mmol H₂/g plastik) için hidrojen üretimini düşürmüştür. Bununla birlikte, HDPE/PVC içerisindeki ağırlıkça % 0,3 PVC içeriğinin, katalizörü zehirlediği ve CNT'lerin miktarını ve saflığını önemli ölçüde azalttığı görülmüştür. 800 °C'lik sıcaklıkta, Ni-Mn-Al katalizörü ve buhar varlığında HDPE atığından yaklaşık 94,4 mmol H₂/g plastik elde edilmiştir. Proseste buhar ilavesi hidrojen üretiminde bir artış sağlarken, karbon veriminin düşmesine ve CNT'lerin kusurlarında artışa sebep olmuştur.

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de plastik kullanımı ve buna paralel olarak plastik atık miktarının artması, bu atıkların çevresel ve ekonomik olarak değerlendirilmelerini zorunlu hale getirmektedir. Plastik atıklar türlerine göre ayrıldıktan sonra genel olarak granül haline getirilmekte ve farklı plastiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu çalışmanın ana amacını ise, geleneksel geri dönüşüm yöntemleri yerine, katma değeri daha yüksek ve inovatif bir malzeme olan CNT gibi bir ürünün elde edilmesinde atık plastiklerin kullanılabilirliği oluşturmuştur. Bu noktada çalışma, ulusal literatür anlamında ilk defa yapılmış olup, uluslararası derleme çalışmalarından farklı olarak da CVD ile karbon nanotüp üretimi üzerinde yoğunlaşılması nedeniyle farklılık göstermektedir. Sonuç itibarıyla, karbon miktarı yüksek olan plastik atıkların, en basit ve maliyeti en düşük yöntem olan CVD ile karbon nanotüp üretiminde değerlendirilebilirliği irdelenmiş ve özellikle polietilen ve polipropilen atıklarından başarılı bir şekilde CNT üretiminin gerçekleştirilebileceği görülmüştür. Bu atıkların plastik atık türleri içinde en fazla orana sahip olduğu da düşünüldüğünde, CNT üretiminde temiz bir hammadde kullanmak yerine

döngüsel ekonomi açısından, bu tür atıkların değerlendirilmesinin hem ekonomik hem de çevresel kazançları olacağı muhakkaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı (Proje No: 1703F074) ve TÜBİTAK (Proje No: 117Y041) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Wu C, Nahil M.A, Miskolczi N, Huang J, Williams P.T. Production and application of carbon nanotubes, as a co-product of hydrogen from the pyrolysis-catalytic reforming of waste plastic. *Process Saf Environ Prot* 2016; 103: 107–114.
- [2] Arnaiz N, Gomez-Rico M.F, Gullon I.M, Font R. Production of carbon nanotubes from polyethylene pyrolysis gas and effect of temperature. *Ind Eng Chem Res* 2013; 52: 14847-14854.
- [3] Veksha A, Giannis A, Chang V.W.-C. Conversion of non-condensable pyrolysis gases from plastics into carbon nanomaterials: Effects of feedstock and temperature. *J Anal Appl Pyrolysis* 2017; 124: 16–24.
- [4] Liu J, Jiang Z, Yu H, Tang T. Catalytic pyrolysis of polypropylene to synthesize carbon nanotubes and hydrogen through a two-stage process. *Polym Degrad Stab* 2011; 96: 1711-1719.
- [5] Acomb J.C, Wu C, Williams P.T. Effect of growth temperature and feedstock:catalyst ratio on the production of carbon nanotubes and hydrogen from the pyrolysis of waste plastics. *J Anal Appl Pyrolysis* 2015; 113: 231–238.
- [6] Shah K.A, Tali B.A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Mater Sci Semicond Process* 2106; 41: 67–82.
- [7] Dasgupta K, Joshi J.B, Banerjee S. Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes – a review. *Chem Eng J* 2011; 171: 841–869.
- [8] Prasek J, Drbohlavova J, Chomoucka J, Hubalek J, Jasek, O, Adam V, Kizek R. Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *J Mater Chem* 2011; 21: 15872-15884.
- [9] Hiremath N, Bath G. High-performance carbon nanofibers and nanotubes. In: *Structure and Properties of High-Performance Fiber*. Woodhead Publ Se Text, 2017. pp. 9-109.
- [10] Szabó A, Perri C, Csató A, Giordano G, Vuono D, Nagy J.B. Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. *Materials* 2010; 3: 3092-3140.
- [11] Tessonnier J.P, Sheng Su D. Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes: A review. *Chem Sus Chem* 2011; 4: 824 – 847.
- [12] Bazargan A, McKay G. A review – Synthesis of carbon nanotubes from plastic wastes. *Chem Eng J* 2012; 195–196: 377–391.
- [13] Arena U, Mastellone M.L, Camino G, Boccaleri, E. An innovative process for mass production of multi-wall carbon nanotubes by means of low-cost pyrolysis of polyolefins. *Polym Degrad Stab* 2006; 91: 763-768.

- [14] Pol V.G, Thiyagarajan P. Remediating plastic waste into carbon nanotubes. *J Environ Monit* 2010; 12: 455–459.
- [15] Nie S, Yuan, S. The preparation of multi-wall carbon nanotubes by carbonizing low-density polyethylene composites. *International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO)*, 29 August - 1 September 2012, Xi'an, China.
- [16] Stefov V, Najdoski M, Bogoeva-Gaceva G, Buzarovska A. Properties assessment of multiwalled carbon nanotubes: A comparative study. *Synth Met* 2014; 197: 159–167.
- [17] Wu C, Wang Z, Wang L, Williams P.T, Huang J. Sustainable processing of waste plastics to produce high yield hydrogen-rich synthesis gas and high quality carbon nanotubes. *RSC Advances*; 2012-2 (10): 4045 - 4047. ISSN 2046-2069.
- [18] Mishra N, Shinde S, Vishwakarma R, Kadam S, Sharon M, Sharon M. MWCNTs synthesized from waste polypropylene plastics and its application in super-capacitors. *AIP Conference Proceedings, Carbon Materials 2012 (CCM12): Carbon Materials for Energy Harvesting, Environment, Nanoscience and Technology*, 1538, 228-236.
- [19] Bajad G, Guguloth V, Vijayakumar R.P, Bose S. Conversion of plastic waste into CNTs using Ni/Mo/MgO catalyst-An optimization approach by mixture experiment. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct* 2016; 24-2: 162-169.
- [20] Bajad G, Jain R, Harhare W, Vijayakumar R.P, Bose S. Synthesis of fuel oil and carbon nanotubes in an autoclave using plastic waste as precursor. *Mater Manuf Processes* 2017; 32-5: 495-500.
- [21] Yang Z, Zhang Q, Luo G, Huang J.Q, Zhao M.Q, Wei F. Coupled process of plastics pyrolysis and chemical vapor deposition for controllable synthesis of vertically aligned carbon nanotube arrays. *Appl Phys A* 2010; 100: 533–540.
- [22] Wu C, Nahil M.A, Miskolczi N, Huang J, Williams P.T. Processing real-world waste plastics by pyrolysis-reforming for hydrogen and high-value carbon nanotubes. *Environ Sci Technol* 2014; 48: 819–826.
- [23] Rodriguez F, Cohen C, Ober C.K, Archer L. *Principles of Polymer Systems*. 6th ed. CRC Press, Taylor and Francis Group, Raton, Florida, 2015.
- [24] Gilbert M. *Plastics Materials: Introduction and Historical Development*. *Brydson's Plastics Materials*, Chapter 1: 1-18, 2017.
- [25] Ronca S. *Polyethylene*. *Brydson's Plastics Materials*, Chapter 10: 247-278. 2017.
- [26] Mol J.C. Review – industrial applications of olefin metathesis. *J Mol Catal A: Chem* 2004; 213: 39–45.