



**KONYA JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES (KONJES)  
KONYA MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ**

**HAKEMLİ DERGİDİR**

OWNER/SAHİBİ

Owner on Behalf of Engineering and Natural Sciences Faculty of Konya Technical University **Prof. Dr. Halil Kür ad ERSOY**  
Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Adına Dekan **Prof. Dr. Halil Kürşad ERSOY**

Chief Editor/Şef Editör

**Prof. Dr. Mustafa TABAKCI**

Editors/Editörler

**Assoc. Prof. Dr. Halife KODAZ**  
**Assoc. Prof. Dr. Ömer Kaan BAYKAN**

Special Issue Section Editor/Özel Sayı Alan Editörü

**Prof. Dr. Mustafa TABAKCI**

Advisory Board/Danışma Kurulu

<b>Prof.Dr. Ferruh Yıldız, Konya Technical University</b>	<b>Prof.Dr.-Ing. Rudolf Staiger, Bochum University of Applied Sciences</b>
<b>Prof.Dr. Reşat Ulusay, Hacettepe University</b>	<b>Prof.Dr. Chryssy Potsiou, National Technical University of Athens</b>
<b>Prof.Dr. Ibaraki SOICHI, Kyoto University</b>	<b>Prof.Dr. Lena HALOUNOVA, Czech Technical University</b>
<b>Prof.Dr. Matchavariani LIA, Tbilisi State University</b>	<b>Prof.Dr. Petros PATIAS, The Aristotle University</b>
<b>Prof.Dr. Seref SAGIROGLU, Gazi University</b>	<b>Prof.Dr. Sitki KULUR, Istanbul Technical University</b>
<b>Prof.Dr. Vijay P. SINGH, Texas A and M University</b>	

Language Editing/Yabancı Dil Editörü

**Prof. Dr. Ali BERKTAY**

Composition and Printing/Baskı ve Dizgi

**Res. Assist. Ismail KOC**  
**Res. Assist Emir Ali DİNSEL**  
**Res. Assist. Aybüke BABADAG**

Correspondance Address/ Yazışma Adresi

Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Dekanlığı  
42075-Kampüs, Selçuklu, Konya-TURKEY

Tel : 0 332 223 88 18  
Fax : 0 332 241 06 35  
E-mail : [konjes@ktun.edu.tr](mailto:konjes@ktun.edu.tr)  
Web : <http://dergipark.org.tr/konjes>

## **Editorial Board/Yayın Kurulu**

Ahmet Afsin Kulaksiz, Konya Technical University, TURKEY

Alla Anohina-Naumeca, Riga Technical University, LATVIA

Ashok K. Mishra, Clemson University, USA

Baris Binici, Middle East Technical University, TURKEY

Coskun Bayrak, University of Arkansas, USA

Demetrio Fuentes Ferrera, University of Castilla-La Mancha, SPAIN

Fahrettin Ozturk, The Petroleum Institute, UAE

Haci Murat Yilmaz, Aksaray University, TURKEY

Heinz Ruther University of Cape Town, SOUTH AFRICA

Homayoun Moghimi, Payame Noor University, IRAN

Ihsan Ozkan, Konya Technical University, TURKEY

John Trinder, The University of New South Wales, AUSTRALIA

Kerim Kocak, Konya Technical University, TURKEY

Loredana Judele, Technical University of Iasi, ROMANIA

Mohamed Bouabaz, Université 20 août 1955-Skikda, ALGERIA

Mohd Arif Wani, California State University, USA

Mortaza Yari, University of Tabriz, IRAN

Ömer Aydan, University of the Ryukyus, JAPAN

Sanchoy K. Das, New Jersey Institute of Technology, USA

Selim Dogan, Konya Technical University, TURKEY

Spase Shumka, Agricultural University of Tirana, ALBANIA

Tahira Geroeva, Baku State University, AZERBAIJAN

Vladimir Androkhonov, Novosibirsk Soil Research Institute, RUSSIA

Ali Kocak, Yildiz Technical University, TURKEY

Alpaslan Yarar, Konya Technical University, TURKEY

Ataur Rahman, University of Western Sydney, AUSTRALIA

Cihan Varol Sam Houston State University, USA

Dan Stumbea, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, ROMANIA

Eva Burgetova, Czech Technical University, CZECH REPUBLIC

Georgieva Lilia, Heriot-Watt University, UNITED KINGDOM

Halil Kursad Ersoy, Konya Technical University, TURKEY

Hi-Ryong Byun, Pukyong National University, SOUTH KOREA

Huseyin Devenci, Konya Technical University, TURKEY

Iraida Samofalova, Perm University, RUSSIA

Juan Maria Menendez Aguado, University of de Oviedo, SPAIN

Laramie Vance Potts, New Jersey Institute of Technology, USA

Mila Koeva, University of Twente, NETHERLANDS

Mohamed Metwaly Abu Anbar, Tanta University, EGYPT

Moonis Ali Khan, King Saud University, KSA

Murat Karakus, University of Adelaide, AUSTRALIA

Saadettin Erhan Kesen, Konya Technical University, TURKEY

Selcuk Kursat Isleyen, Gazi University, TURKEY

Shukri Maxhuni, Prizen University, KOSOVA REPUBLIC

Syed Tufail Hussain Sherazi, University of Sindh, PAKISTAN

Thomas Niedoba, AGH University of Science and Technology, POLAND

Zoran Sapuric, University American College Skopje, MACEDONIA

14. ULUSAL KİMYA MÜHENDİSLİĞİ KONGRESİ (UKMK2020)

Özel Sayısı

**KONYA MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ**  
**Konya Journal of Engineering Sciences**  
**(KONJES)**

ISSN 2667 – 8055 (Elektronik)

Cilt	9	Aralık	2021	Özel Sayı
Volume	9	December	2021	Special Issue

**İÇİNDEKİLER (CONTENTS)**

Özel Sayı Makalesi (Special Issue Article)

**PECVD YÖNTEMİ İLE TOHUMLARIN HİDROFOBİK İNCE FİLMLE ENKAPSÜLASYONU**

Hydrophobic Thin Film Encapsulation of Seeds Using PECVD Method

**Mehmet GÜRSOY ..... 1-9**

**ZnO KONSANTRASYONUNUN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNDE VERİME ETKİSİ**

Effect of ZnO Concentration on Efficiency in Organic Solar Cells

**Semih YURTDAŞ, Mustafa KARAMAN, Cem TOZLU ..... 10-16**

**PALADYUM TEMELLİ HİDROJEN PEROKSİT YAKIT HÜCRELERİ**

Palladium Based Hydrogen Peroxide Fuel Cells

**Burak YAPICI, Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN ..... 17-28**

**SODYUM BOR HİDRÜRÜN HİDROLİZİNDE KARBON NANOTÜP DESTEKLİ Co-Cr-B KATALİZÖRÜN KULLANILMASI**

Use of Carbon Nanotube Supported Co-Cr-B Catalyst in the Hydrolysis of Sodium Borohydride

**Orhan BAYTAR, Selman AĞRAK, Halil DEMİR, Ömer ŞAHİN ..... 29-41**

**GÖRÜNÜR IŞIK İLE UYARILABİLEN Ppy/ZnO@Fe KOMPOZİTİNİN FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN OPTİMİZASYONU**

Optimization of Photocatalytic Activity of Visible Light Induced Ppy/ZnO@Fe Composite

**Bircan HASPULAT TAYMAZ ..... 42-53**

**SÜKSİNİK ASİT VARLIĞINDA STRUVİT KRİSTALİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

Investigation of Struvite Crystallization in the Presence of Succinic Acid

**Sevgi POLAT, Nurseli GÖRENER, Perviz SAYAN ..... 54-65**

**Pd/TiO<sub>2</sub> KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE SODYUM BORHİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ**

Synthesis of Pd/TiO<sub>2</sub> Catalyst and Determination of Its Activity in Hydrogen Production from Sodium Borohydride  
**Fahriye DÖNMEZ, Nezihe AYAS** ..... 66-78

**p-NİTRO FENOLÜN KALİKSAREN TEMELLİ GRAFEN OKSİT İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI**  
Removal of *p*-Nitrophenol from Aqueous Solutions by Calixarene based Graphene Oxide  
**Fatih ÇENGEL, Farabi TEMEL** ..... 79-90

**ATIK KÂĞITTAN ELDE EDİLMİŞ SELÜLOZ NANOKRİSTALLERİ/GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİ NANOKOMPOZİT SENSÖRÜ İLE HİDROJEN PEROKSİTİN KOLORİMETRİK TESPİTİ**  
Colorimetric Detection of Hydrogen Peroxide with Cellulose Nanocrystals Obtained From Waste Paper/ Silver Nanoparticles Nanocomposite Sensor  
**Deniz UZUNOĞLU, Ayla ÖZER** ..... 91-106

**MESOPOROUS ALUMINOSILICATE SUPPORTED CATALYSTS IN ALTERNATIVE FUEL HYDROGEN PRODUCTION**  
Alternatif Yakıt Hidrojen Üretiminde Mezogözenekli Alüminosilikat Destekli Katalizörler  
**Saleh Ahmet İBRAHİM, Emine EKİNCİ, Birce PEKMEZCİ KARAMAN, Nuray OKTAR** ..... (English) 107-123

**LEWATIT SYBRON İONAC SR 7 VE LEWATIT MP 600 REÇİNELERİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr (VI) GİDERİMİ: DENGİ VE MODELLEME ÇALIŞMASI**  
Cr (VI) Removal from Aqueous Solutions by Lewatit Sybron Ionac SR 7 and Lewatit MP 600 Resins: Equilibrium and Modelling Study  
**Deniz ÜMMETOĞLU, Erol PEHLİVAN** ..... 124-141

**TAM SAYILI VE SÜREKLİ OPTİMİZASYON PROBLEMİ İLE REAKSİYON AĞ MODELLERİNİN KÜÇÜLTÜLMESİ**  
Reaction Network Reduction with Mixed-Integer Nonlinear Programming  
**Emrullah ERTÜRK, Erdal AYDIN, Hasan ŞILDIR** ..... 142-156

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT DESTEKLİ Fe-Ce BİMETALİK NANOPARTİKÜL KOMPOZİT MALZEMESİNİN SENTEZİ VE p-NİTROFENOLÜN HİTEROJEN FENTON-BENZERİ REAKSİYON İLE DEGRADASYONUNDA KATALİZÖR OLARAK KULLANIMI**  
Synthesis of Reduced Graphene Oxide Supported Fe-Ce Bimetallic Nanoparticle Composite Material and Usage as a Catalyst in the Degradation of *p*-Nitrophenol by Heterogeneous Fenton-Like Reaction  
**Memduha ERGÜT, Ayla ÖZER** ..... 157-172

**EKMEK ATIKLARINDAN TERMOPLASTİK NİŞASTA ELDESİ VE DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN İLE HARMANLARININ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**  
Production of Thermoplastic Starch from Bread Wastes and Investigate the Properties of its Blends with Low Density Polyethylene  
**Rumeyza YILDIRIM, Özgenur İNAN, Mehmet KODAL, Güralp ÖZKOÇ** ..... 173-186

**FENOLFTALEİN TABANLI FLORESANS SENSÖR SENTEZİ VE SULU ORTAMDA AĞIR METALLERE KARŞI OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**  
Synthesis of Phenolphthalein-Based Fluorescence Sensor and Investigation of Its Optical Properties Towards Heavy Metals in Aqueous Media

**Yasemin ÜNSAL, Egemen ÖZÇELİK, Mustafa TABAKCI ..... 187-199**

**KOBALT BAZLI BİMETALİK NANOKATALİZÖRÜN POTASYUM BORHİDRÜR HİDROLİZ  
TEPKİMESİ ÜZERİNDEKİ KATALİTİK ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Investigation of the Catalytic Effect of Cobalt Based Metallic Nano Catalyst on the Potassium Boron  
Hydride Hydrolysis Reaction

**Erhan ONAT, Mehmet ASLAN, Mehmet Sait İZGİ ..... 200-212**

**ANALYSIS OF THE EFFECT OF PHYSICAL PROPERTIES OF DRUG CO-CRYSTALS ON  
DISSOLUTION CONCENTRATION**

İlaç Ko-Kristallerinin Fiziksel Özelliklerinin Çözünme Konsantrasyonuna Etkisinin Analizi

**Sinem ELMAS, Fatma Elif GENCELİ GÜNER ..... (English) 213-223**

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF BORON NITRIDE AND COLEMANITE ON THE  
PROPERTIES OF POLYVINYL CHLORIDE**

Polivinil Klorürün Özelliklerine Bor Nitrür ve Kolemanit Etkisinin İncelenmesi

**Özge KURT, Nuran AY, Hande ÇELEBİ, Yapıncak GÖNCÜ, Mustafa Erdem ÜREYEN, Meltem  
GÜNAY TEK ..... (English) 224-232**



## PECVD YÖNTEMİ İLE TOHURLARIN HİDROFOBİK İNCE FİLMLE ENKAPSÜLASYONU

Mehmet GÜRİSOY

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya,  
TÜRKİYE  
[mgursoy@ktun.edu.tr](mailto:mgursoy@ktun.edu.tr)

(Geliş/Received: 13.07.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 31.10.2021)

**ÖZ:** Sürdürülebilir tarım için tohumların modifikasyonu ile ilgili çalışmalara duyulan ilgi her geçen gün artmaktadır. Geleneksel tohum modifikasyonlarının birçoğunda, tohumlar kimyasallarla doğrudan muamele edilmektedir. Bu yöntemlerde kullanılan kimyasallar, çevre ve insan sağlığı için tehdit oluşturabilmektedir. Alternatif olarak, tohum modifikasyonunda çevre dostu gaz fazı yöntemler de yaygın bir şekilde kullanılmaya başlamıştır. Bu çalışmada, mercimek tohumlarının yüzeyleri düşük yüzey enerjili ince film ile gaz fazında kaplanarak, tohumların çimlenmesini geciktirmek amaçlanmıştır. Bu amaçla, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi kullanılarak mercimek tohumları tek adımda poli(heksametildisiloksan) (PHMDSO) ince filmi ile enkapsüle edilmiştir. Plazma gücünün, PHMDSO ince filminin kaplama hızı üzerine etkileri incelenmiştir. En yüksek kaplama hızı 70 W plazma gücünde 27,1 nm/dk olarak bulunmuştur. Tohum çimlendirme deney sonuçlarına göre, ince film kaplaması tohumların çimlenmesini büyük ölçüde engellemiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Tohum, Enkapsülasyon, İnce film, CVD, HMDSO

### Hydrophobic Thin Film Encapsulation of Seeds Using PECVD Method

**ABSTRACT:** The interest in studies on the modification of seeds for sustainable agriculture is increasing day by day. In many of the traditional seed modifications, the seeds are directly treated with chemicals. The chemicals used in these methods can pose a threat to the environment and human health. Alternatively, environmentally friendly gas phase methods have also started to be widely used in seed modification. In this study, it was aimed to delay the germination of lentil seeds by coating the surfaces of lentil seeds with low surface energy thin film in the gas phase. For this purpose, lentil seeds were encapsulated with poly(hexamethyldisiloxane) (PHMDSO) thin film using single-step plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method. The effects of plasma power on the deposition rate of PHMDSO thin film were investigated. The highest deposition rate was found to be 27.1 nm/min at 70 W plasma power. According to the seed germination test results, thin film coating greatly inhibited the germination of seeds.

**Keywords:** Seed, Encapsulation, Thin film, CVD, HMDSO

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda küresel ısınma ve artan dünya nüfusunun etkisi ile mevcut tarım alanları ve su kaynakları hızla azalmaya devam etmektedir. Sürdürülebilir tarım amacıyla modern teknoloji ile tarım ürünlerinin daha verimli kullanılmasına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Tohumların modifikasyonu da söz konusu çalışma alanları arasında yer almaktadır. Tohumlar, çimlenme sürelerinin kısaltılması/uzatılması, sterilizasyonu, mikro organizmalardan korunması gibi çeşitli amaçlar için modifiye edilmektedir (Govindaraj ve diğ., 2017; Singh ve diğ., 2015). Tohumları modifiye etmek amacı ile kullanılan yöntemler

en genel ifade ile iki ana başlık altında toplanabilir: Kimyasalla muamele ve gaz fazı yöntemler. Kimyasalla muamele yöntemlerinde, tohumlar doğrudan kimyasallara maruz bırakılmaktadır. Her ne kadar kimyasalla muamele yöntemlerinin uygulanması kolay olsa da kullanılan bazı agresif kimyasallar tohum yüzeylerine zarar verebilmektedir. Ayrıca kullanılan kimyasallardan kalan kalıntılar, çevreye ve canlıların sağlığına tehdit oluşturabilmektedir. Öte yandan, gaz fazı yöntemlerde, tohumlar doğrudan kimyasala maruz kalmamaktadır. Tohumlarla doğrudan herhangi bir çözelti, zehirli ve agresif kimyasal teması içermeyen gaz fazı yöntemler, çevre dostu olarak kabul edilebilir. Düşük sıcaklıklarda, tek adımda tohumların modifikasyonuna olanak sağlayan plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi diğer gaz fazı yöntemlerine göre ön plana çıkmaktadır. PECVD yönteminde oluşan plazma ayrıca sterilizasyon görevi de görmektedir (Lerouge ve diğ., 2001). Bu ve buna benzer avantajlarından dolayı PECVD yöntemi tohum modifikasyonunda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Şu ana kadar, mısır (Zahoranová ve diğ., 2018), nohut (Mitra ve diğ., 2014), bezelye (Gao ve diğ., 2019), pamuk (de Groot ve diğ., 2018), arpa (Mazandarani ve diğ., 2020), turp (Puligundla ve diğ., 2017), pirinç (Khamsen ve diğ., 2016), yer fıstığı (Ling ve diğ., 2016), kinoa (Gómez-Ramírez ve diğ., 2017), ayçiçeği (Sarapirom ve diğ., 2021), maş fasulyesi (Sadhu ve diğ., 2017) ve soya fasulyesinin (Ling ve diğ., 2014) içlerinde olduğu birçok tohum farklı amaçlarla çeşitli gazların plazmasına maruz bırakılmıştır. PECVD ile yapılan tohum modifikasyonlarının büyük bir kısmında, tohumların yüzeyleri ya okside edilmiş ya da yüzeylerine çeşitli fonksiyonel gruplar aşılansmıştır (Randeniya ve de Groot, 2015). Söz konusu çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiş olmasına rağmen, tohum üzerindeki etkileri geçici olup; etkilerini bir süre sonra yitirebilmektedir. Daha kalıcı etkilerin gerekli olduğu durumlarda tohumların ince filmle enkapsüle edilmesinin daha doğru bir yaklaşım olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada tohumların uzun süreler boyunca çimlenmeden, nem ya da mikrobiyal organizmalardan etkilenmeden saklanabilmesi için gerekli olan potansiyel bir hidrofobik ince filmin PECVD yöntemi ile üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla düşük yüzey enerjili ince filmlerle mercimek tohumlarının enkapsülasyonunun yapılması amaçlanmıştır. Düşük yüzey enerjili filmlerin, tohumların nemden ve sudan etkilenmesini engellemesi beklenmektedir. Ayrıca, düşük yüzey enerjili filmlerin yüzeylerine, mikroorganizmaların tutunması zor olduğu için bahsi geçen filmler antimikrobiyal olarak da kullanılabilir (Tripathy ve diğ., 2018). Bundan dolayı söz konusu filmlerin, tohumları, mikrobiyal organizmalardan koruması da beklenmektedir. Düşük yüzey enerjili ince film olarak genellikle flor içerikli kimyasallar kullanılmaktadır (Çıtak ve diğ., 2019; Dhillon ve diğ., 2014; Gürsoy, 2020a; Karaman ve diğ., 2017a; Mondal ve diğ., 2018; Ng ve diğ., 2020; Safonov ve diğ., 2018; Şakalak ve diğ., 2020; Şimşek ve Karaman, 2020; Woodward ve diğ., 2003). Ancak, flor içeren uzun zincirlere sahip kimyasalların canlı sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri ile ilgili ciddi endişeler mevcuttur (Grandjean ve diğ., 2012). Örneğin, florlu kimyasalların, zehirliliği ve biyoakümülatif potansiyelinin, florlu zincirlerin uzunluğu ile arasında bir orantı olduğu saptanmıştır (Olsen ve diğ., 2009). Bu sebeplerden dolayı, bu çalışmada flor içermeyen heksametildisiloksan (HMDSO) monomeri düşük yüzey enerjili film oluşturmak için kullanılmıştır. Poli(heksametildisiloksan) (PHMDSO) üretimi için en uygun plazma gücü belirlendikten sonra, tohumların enkapsülasyonunda kullanılmıştır. Elde edilen enkapsüle edilmiş tohumlar ile modifiye edilmemiş tohumlar aynı çimlenme şartlarına maruz bırakılarak, PHMDSO ince filminin çimlenme üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir.

## **MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)**

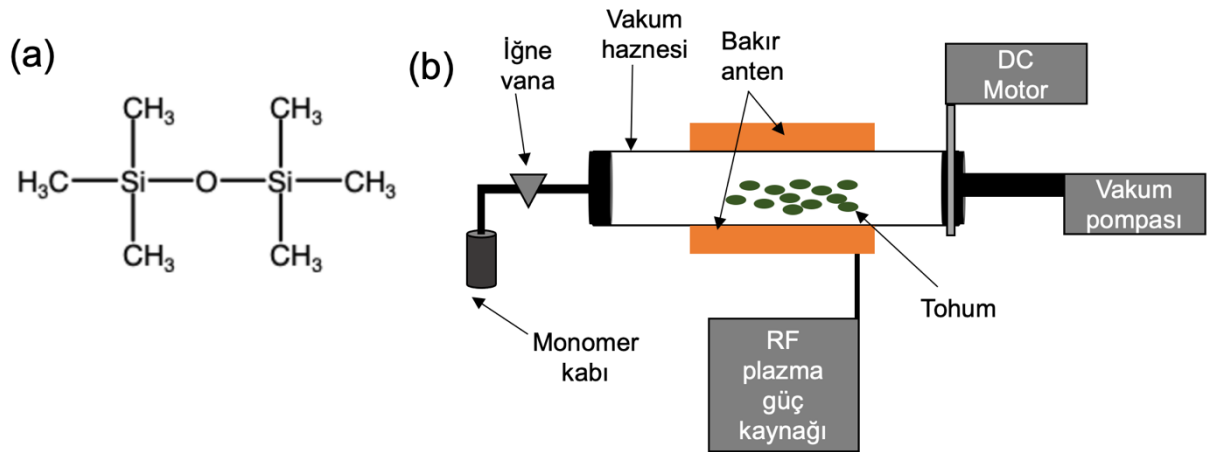
### **Materyal (Material)**

Çalışmalarda tohum olarak yerel marketten alınan mercimek tohumları kullanılmıştır. Vakum haznesine, tohumlar dışında, karakterizasyon amacı ile alttaş olarak kullanılan silikon tabaka (100, p-tipi) da yerleştirilmiştir. Sigma-Aldrich marka HMDSO monomeri ( $\geq$  %98 saflıktaki), tohumları enkapsüle etmek için satın alınmıştır. HMDSO monomerinin kimyasal yapısı şematik olarak, Şekil 1 a'da gösterilmiştir. Monomer, herhangi bir saflaştırma işlemi görmeden ve modifikasyona uğramadan, alındığı gibi doğrudan PECVD prosesinde kullanılmıştır.



### Tohumların PECVD Yöntemi ile Enkapsülasyonu (Encapsulation of Seeds via PECVD Method)

Tohumların enkapsülasyonu döner yataklı reaktöre sahip olan bir PECVD sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Söz konusu sistem, basitleştirilmiş bir şekilde şematik olarak Şekil 1 b’de gösterilmiştir. Bu çalışmada kullanılan PECVD sistemi ile ilgili daha detaylı bilgilerden başka bir çalışmada bahsedilmiştir (Gürsoy ve Karaman, 2016). Çalışmada vakum çemberi olarak silindirik (6 cm çap ve 30 cm uzunlukta) payreks bir cam tüp kullanılmıştır. Tohumlar ve silikon tabaka çembere yerleştirilmiştir. Plazmayı oluşturabilmek için, çemberin dış tarafının alt ve üst tarafına bakır anten yerleştirilmiştir. Kurt J. Lesker marka RF tipi 13,56 MHz frekanslı plazma güç kaynağı kullanılmıştır. Plazma güç kaynağı ile çember arasına yerleştirilen bir güç eşleştiricisi ile plazmanın geri yansımadan, çember içinde istikrarlı bir şekilde oluşturulması sağlanmıştır. Çember, Edwards marka yağlı tip bir vakum pompası ile vakuma alınmıştır. Çember içerisindeki basınç, kapasitans tipi bir basınç ölçer ile ölçülmüştür. Paslanmaz çelik kap içinde bulunan HMDSO, çembere Swagelok marka iğne vana ile beslenmiştir. Tohumların yüzeylerinin, homojen bir şekilde kaplanabilmesi için, kaplamalar esnasında çember kendi eksenini etrafında kademeli motor yardımıyla döndürülmüştür.



**Şekil 1. (a)** HMDSO monomerinin kimyasal yapısının şematik gösterimi, **(b)** PECVD sisteminin şematik gösterimi

*Figure 1. (a) Schematic representation of the chemical structure of the HMDSO monomer, (b) Schematic representation of the PECVD system*

### Karakterizasyonlar (Characterizations)

Elde edilen ince filmlerin kimyasal yapıları XPS analizi ile açığa çıkarılmıştır. Monokromatize Al Ka X ışını kaynağı ( $h\nu = 1486,68$  eV) ile donatılmış Thermoscientific marka XPS cihazı ile analizler gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar, 200 eV geçiş enerjisi, 1 eV enerji adım boyutu ve 50 s bekleme süreleri ile kayıt edilmiştir. Silikon tabaka yüzeyine kaplanmış ince filmlerin kalınlıkları, profilometre (AEP 500LS) kullanılarak hesaplanmıştır. Silikon tabaka yüzeyine kaplanmış ince filmin su ile yaptığı temas açısı gonyometre tipi temas açısı ölçüm cihazı (Kruss Easy Drop) ile gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümleri 2,0  $\mu$ L su damlatılarak gerçekleştirilmiştir. Çimlenme deneyleri, oda sıcaklığında, karanlık bir ortamda bulunan nemli pamuklar arasına tohumlar yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Deneyler boyunca, pamuklardaki nem miktarı azaldıkça pamuklar tekrar nemlendirilmiştir.

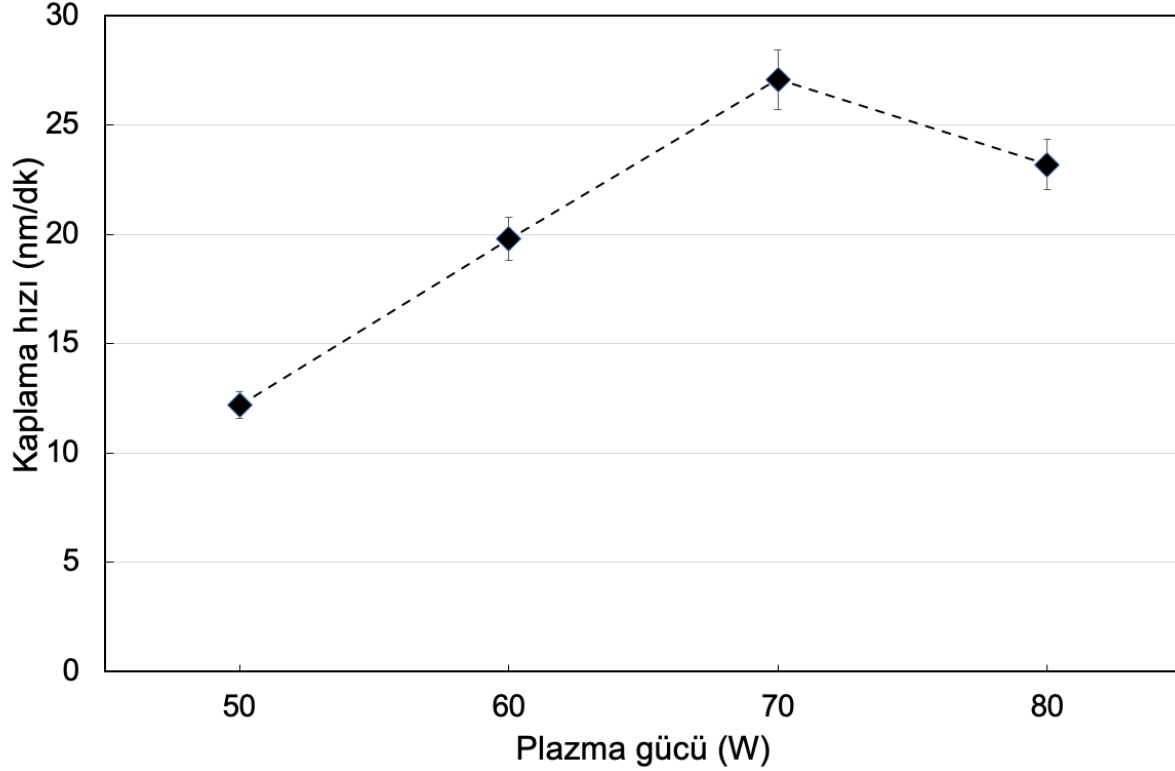
### BULGULAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSIONS)

Plazma gücünün, kaplama hızına etki eden en önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir. En yüksek PHMDSO ince film kaplama hızının elde edildiği plazma gücü değerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, diğer başlıca PECVD parametreleri (reaktör basıncı, plazma operasyon modu ve monomer akış hızı) sabit tutularak, 4 farklı plazma gücünde (50, 60, 70 ve 80 W) kaplamalar

UKMK2020: 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi'nde sunulan bildiriler arasından seçilmiştir.

(10-12 Haziran 2021 Konya, TÜRKİYE)

gerçekleştirilmiştir. Profilometre ile PHMDSO ince film kaplı silikon tabaka üzerinden elde edilen film kalınlıklarından yola çıkarak kaplama hızları hesaplanmıştır. Farklı plazma güçlerinde, hesaplanan kaplama hızı verileri Şekil 2’de gösterilmektedir.



**Şekil 2.** Farklı plazma güçlerinde üretilen PHMDSO ince filmlerin kaplama hızları  
*Figure 2. Deposition rates of PHMDSO thin films produced at different plasma powers*

Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek kaplama hızı 27,1 nm/dk olarak 70 W plazma gücünde gözlemlenmiştir. Şekil 2’de görüldüğü üzere, belli bir plazma gücüne kadar (70 W) artan plazma gücü ile kaplama hızlarında bir artış meydana gelmiştir. Bu durum, çember içerisindeki monomer buharının artan plazma gücü ile daha çok enerjiye maruz kalması sonucu birim kimyasal başına düşen enerji miktarının da artmasıyla açıklanabilir. Plazma gücü, monomer akış hızı ve monomer molekül ağırlığının, kaplama hızı ile arasındaki ilişki Yasuda faktörü (YF) ile matematiksel olarak ifade edilmiştir (Denklem 1) (Yasuda ve Wang, 1985).

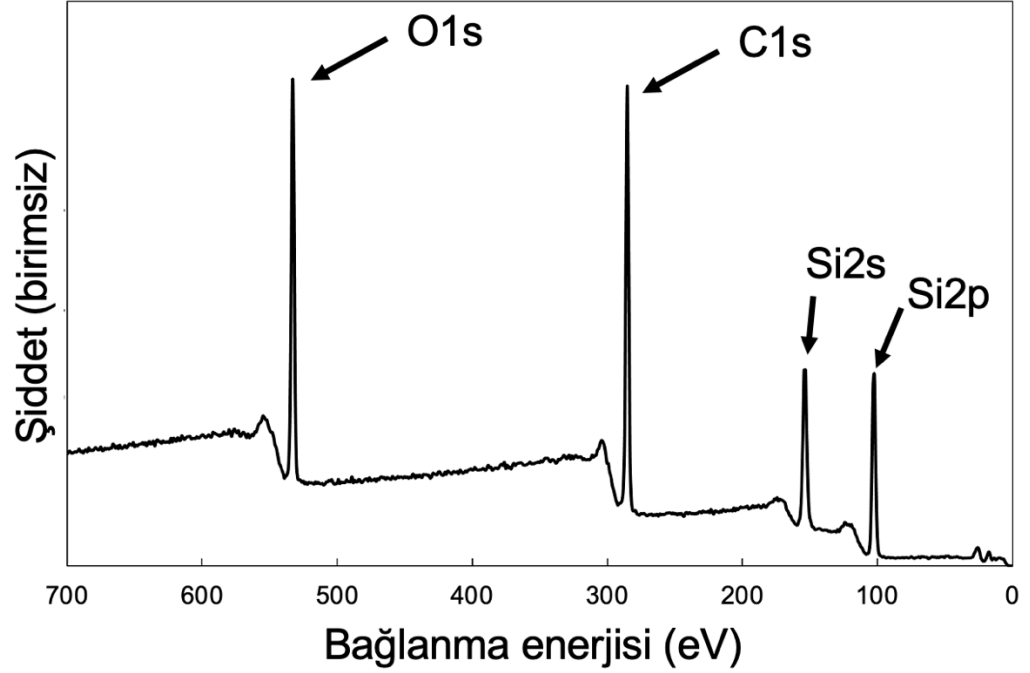
$$YF=W/MF$$

(Denklem 1)

Denklem 1’de yer alan, W, uygulanan plazma gücünü; M, kullanılan monomerin molekül ağırlığını; F, çembere beslenen monomer akış hızını göstermektedir. Söz konusu denklem, sabit şartlar altında aynı monomer, sabit akış hızı ile çembere beslendiğinde, artan plazma gücünün, kaplama hızını artıracaklarını işaret etmektedir. Bu çalışmada da plazma gücü 50 W’tan 70 W’a yükseltildiğinde kaplama hızları istikrarlı bir şekilde beklenildiği gibi artmıştır. Ancak plazma gücü 70 W’tan 80 W’a yükseltildiğinde kaplama hızında bir düşüş gözlemlenmiştir. Plazma polimerizasyonları esnasında sadece kaplama değil aynı zamanda aşınmanın da gerçekleştiği bilinmektedir (d’Agostino ve diğ., 1990). Bu çalışmada, uygulanan plazma gücü 50 W’tan 70 W’a yükseltildiğinde dominant mekanizmanın kaplama olduğu söylenebilir. Plazma gücü daha da yükseltildiğinde kaplamanın, aşınmaya karşı dominantlığının azalmaya başladığı öne sürülebilir. Gözlemlenen bu sonuçlar, literatürdeki plazma polimerizasyon çalışmalarındaki kaplama hızı ve plazma gücü arasındaki ilişki ile örtüşmektedir (Gürsoy, 2020b; Gürsoy, 2021a).

PHMDSO ince filmi için en yüksek kaplama hızı 70 W plazma gücünde elde edildiği için, bu plazma gücünde üretilen filmin tohumların enkapsülasyonunda kullanılması uygun görülmüştür. Söz konusu

şartlarda üretilen filmlerin kimyasal yapısı, XPS analizi ile açığa çıkarılmıştır. Elde edilen PHMDSO'ya ait XPS yüzey tarama spektrumu Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. PHMDSO ince filminin XPS yüzey tarama spektrumu

Figure 3. XPS surface spectrum of PHMDSO thin film

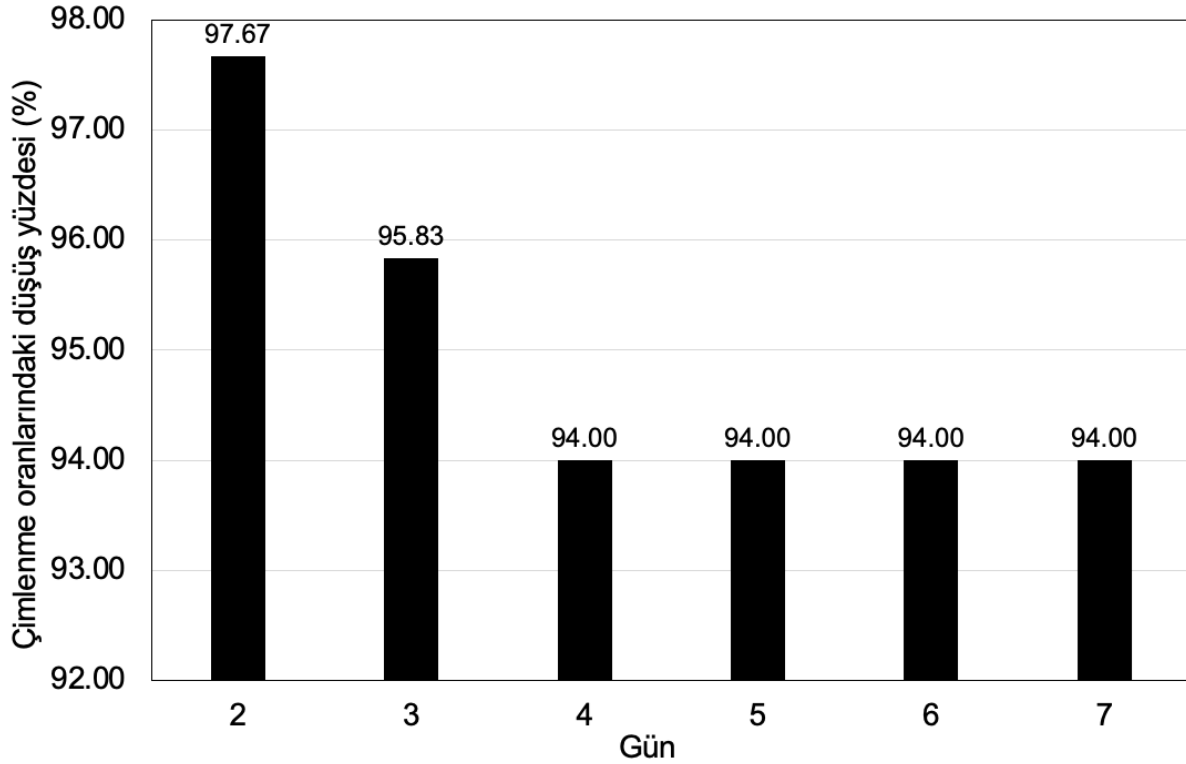
İlgili XPS spektrumunda 532,94 eV değerinde O1s piki; 285,10 eV değerinde C1s piki ve 102,35 eV değerinde Si2p piki gözlemlenmiştir. Beklenildiği üzere PHMDSO ince filmde bahsi geçenler dışında başka bir element tespit edilmemiştir. XPS analizi sonucunda PHMDSO ince filmdeki elementlerin atomik yüzdeleri açığa çıkarılmıştır. Bu değerler C, O ve Si için sırası ile %52,06, %21,31 ve %26,63 şeklindedir. HMDSO monomerinin kimyasal yapısından yola çıkarak hesaplanan değerler ise, C, O ve Si için sırası için sırasıyla %66,7, %11,1 ve %22,2 şeklindedir. Elde edilen deneysel sonuçlarla, teorik hesaplamalar kıyaslandığında, atomik yüzdeler arasında farklılıklar gözlemlenmiştir. Sonuçların, üretilen PHMDSO ince filminin kimyasal yapısında birtakım bozuklukları işaret ettiği düşünülmektedir. Bu tarz bulgular, literatüre bakıldığında özellikle sürekli plazma modunda gerçekleştirilen PECVD çalışmalarında gözlemlenmiştir (Gürsoy, 2021b). Bunun nedenin, yoğun enerjili plazma ortamı ve ortaya çıkan iyon bombardımanları, radikallerin rastgele birleşmesi gibi istenmeyen kimyasal yapıların oluşmasına neden olabilmektedir (Gürsoy ve Karaman, 2018; d'Agostino ve diğ., 1990; Karaman ve diğ., 2017b). Kaplanmamış ve PHMDSO ince filmi ile kaplanmış silikon tabaka üzerinden yapılan temas açısı değerleri sırasıyla 56,0 ve 105,4 olarak ölçülmüştür. Temas açısı sonuçları, üretilen PHMDSO ince filminin hidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir.

En yüksek kaplama hızında (70 W plazma gücünde) elde edilen film, tohumların enkapsülasyonunda kullanılmıştır. Tohumda ilk filizlenmenin başladığı an çimlenmenin başladığı an olarak kabul edilmiştir. Çimlendirme deneyleri boyunca, tohumların çimlenmeleri ikinci günden itibaren yedinci güne kadar günlük kontrol edilmiştir. Enkapsüle edilen tohumların yanı sıra kaplanmamış tohumlara da aynı şartlarda çimlendirilme prosedürü uygulanmıştır. Her iki tohum çeşidinden altışar set ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir setteki tohumların içinden çimlenen tohumların, o kap içerisindeki toplam tohum miktarına oranı yüzde hesaplanmıştır. Her 6 setteki enkapsüle edilmiş tohumların çimlenme yüzdelerinin ortalaması ( $N_E$ ) ve diğer 6 setteki kaplanmamış tohumların çimlenme yüzdelerinin ortalaması ( $N_T$ ) hesaplanmıştır. Söz konusu oranlardan yola çıkarak, kaplanmamış tohumlarınkine kıyasla enkapsüle edilmiş tohumların çimlenme oranlarındaki düşüşün yüzdesi (% D) Denklem 2'deki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% D = \frac{N_T - N_E}{N_T} \times 100$$

(Denklem 2)

Hesaplanan çimlenme yüzdelerindeki düşüş değerleri ilgili günlerin karşılığına gelecek biçimde Şekil 4'de gösterilmiştir. İkinci güne bakıldığında, enkapsüle edilmiş tohumların, kaplanmamış gruptaki tohumlara kıyasla çok büyük bir kısmında (%97,67) çimlenme gözlemlenmemiştir. Üçüncü günde enkapsüle edilmiş tohumların bir kısmının daha çimlenmesinden dolayı, çimlenmemiş enkapsüle edilmiş tohumların oranı bir miktar düşmüştür (%95,83). Dördüncü günde de bir miktar daha enkapsüle edilmiş tohumun çimlenmeye başladığı gözlemlenmiştir (%94,00). Yedinci güne kadar enkapsüle edilmemiş tohumlarda bir daha çimlenme gözlemlenmemiştir. Çimlenme deneylerinden elde edilen sonuçlara göre ince film kaplamasıyla tohumların çok büyük bir kısmının çimlenmesinin önüne geçilmiştir. İlerleyen günlerde, söz konusu tohumların bir kısmının çimlenmesinin nedeni, ince filmlerin bazı tohum yüzeylerinden ayrılmasından kaynaklanmış olmasına bağlanabilir. Ancak, sonuçlara göre bu oranın çok düşük olduğu görülmektedir. Daha sonraki günlerde, enkapsüle edilmiş tohumlarda yeni bir çimlenme gözlemlenmemesi, ince filmin genel itibari ile tohum yüzeylerinde başarılı bir şekilde kaplandığını işaret etmektedir.



Şekil 4. Enkapsüle edilmiş tohumlarının çimlenme oranlarındaki düşüş

Figure 4. Decrease in germination rates of encapsulated seeds

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada mercimek tohumları, tek adımda çevre dostu bir yöntem olan PECVD tekniği kullanılarak hidrofobik PHMDSO ince filmi ile enkapsüle edilmiştir. Plazma gücü ile PHMDSO ince filmin kaplama hızları arasındaki ilişki incelenmiştir. En yüksek kaplama hızı PHMDSO ince filmi için 70 W plazma gücünde elde edilmiştir. Kaplanmamış tohumlara kıyasla, ince film kaplaması ile çimlenen tohum sayısında %97,67 değerine varan bir düşüş gözlemlenmiştir. Burada geliştirilen yöntem ile tohumların yüzeyleri çeşitli amaçlar için farklı ince filmlerle enkapsüle edilebilir.

**TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)**

Bu çalışma, Konya Teknik Üniversitesi BAP koordinatörlüğü tarafından 202016058 nolu proje ile desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Çıtak, E., İstanbullu, B., Şakalak, H., Gürsoy, M., Karaman, M., 2019, "All-Dry Hydrophobic Functionalization of Paper Surfaces for Efficient Transfer of CVD Graphene", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 220, Nr. 22, pp. 1900277.
- d'Agostino, R., Cramarossa, F., Fracassi, F., Illuzzi, F., 1990, "Plasma polymerization of fluorocarbons", *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Volume 2, Editor: d'Agostino, R., Academic Press, New York, USA, 95-162.
- de Groot, G.J., Hundt, A., Murphy, A.B., Bange, M.P., Mai-Prochnow, A., 2018, "Cold plasma treatment for cotton seed germination improvement", *Scientific reports*, Vol. 8, Nr. 1, pp. 1-10.
- Dhillon, P.K., Brown, P.S., Bain, C.D., Badyal, J.P.S., Sarkar, S., 2014, "Topographical length scales of hierarchical superhydrophobic surfaces", *Applied surface science*, Vol. 317, pp. 1068-1074.
- Gao, X., Zhang, A., Héroux, P., Sand, W., Sun, Z., Zhan, J., Wang, C., Hao, S., Li, Z., Li, Z. and Guo, Y., 2019, "Effect of dielectric barrier discharge cold plasma on pea seed growth", *Journal of agricultural and food chemistry*, Vol. 67, Nr. 39, pp.10813-10822.
- Gómez-Ramírez, A., López-Santos, C., Cantos, M., García, J.L., Molina, R., Cotrino, J., Espinós, J.P., González-Elipe, A.R., 2017, "Surface chemistry and germination improvement of Quinoa seeds subjected to plasma activation", *Scientific reports*, Vol. 7, Nr. 1, pp. 1-12.
- Govindaraj, M., Masilamani, P., Albert, V.A., Bhaskaran, M., 2017, "Effect of physical seed treatment on yield and quality of crops: A review", *Agricultural Reviews*, Vol. 38, Nr. 1, pp. 1-14.
- Grandjean, P., Andersen, E. W., Budtz-Jørgensen, E., Nielsen, F., Mølbak, K., Weihe, P., Heilmann, C., 2012, "Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds", *Jama*, Vol. 307, Nr. 4, pp. 391-397.
- Gürsoy, M., 2020a, "All-dry patterning method to fabricate hydrophilic/hydrophobic surface for fog harvesting", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 298, Nr. 8, pp. 969-976.
- Gürsoy, M., 2020b, "Fabrication of Poly (N-isopropylacrylamide) with Higher Deposition Rate and Easier Phase Transition by Initiated Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 40, pp. 1063-1079.
- Gürsoy, M., 2021a, "Vapor deposition polymerization of synthetic rubber thin film in a plasma enhanced chemical vapor deposition reactor", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 138, Nr. 4, pp. 49722.
- Gürsoy, M., 2021b, "Fabrication of Paper-Based Microfluidic Devices Using PECVD for Selective Separation", *Macromolecular Research*, Vol. 29, pp. 423-429.
- Gürsoy, M., Karaman, M., 2016, "Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 284, pp. 343-350.
- Gürsoy, M., Karaman, M., 2018, "Improvement of wetting properties of expanded perlite particles by an organic conformal coating", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 120, pp. 190-197.
- Karaman, M., Gürsoy, M., Aykul, F., Tosun, Z., Kars, M.D., Yildiz, H.B., 2017a, "Hydrophobic coating of surfaces by plasma polymerization in an RF plasma reactor with an outer planar electrode: synthesis, characterization and biocompatibility", *Plasma Science and Technology*, Vol. 19, Nr. 8, pp. 085503.
- Karaman, M., Gürsoy, M., Kus, M., Özel, F., Yenel, E., Sahin, Ö. G., Kivrak, H. D., 2017b, "Chemical and physical modification of surfaces", *Surface treatments for biological, chemical and physical applications*, Volume 2, Editor: Gürsoy, M., Karaman, M., John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 23-66.
- Khamsen, N., Onwimol, D., Teerakawanich, N., Dechanupaprittha, S., Kanokbannakorn, W., Hongesombut, K., Srisophon, S., 2016, "Rice (*Oryza sativa* L.) seed sterilization and germination

- enhancement via atmospheric hybrid nonthermal discharge plasma", *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 8, Nr. 30, pp. 19268-19275.
- Lerouge, S., Wertheimer, M.R., Yahia L.H., 2001, "Plasma sterilization: a review of parameters, mechanisms, and limitations", *Plasmas and Polymers*, Vol. 6, Nr. 3, pp. 175-188.
- Ling, L., Jiafeng, J., Jiangang, L., Minchong, S., Xin, H., Hanliang, S., Yuanhua, D., 2014, "Effects of cold plasma treatment on seed germination and seedling growth of soybean", *Scientific reports*, Vol. 4, Nr. 1, pp. 1-7.
- Ling, L., Jiangang, L., Minchong, S., Jinfeng, H., Hanliang, S., Yuanhua, D., Jiafeng, J., 2016, "Improving seed germination and peanut yields by cold plasma treatment", *Plasma Science and Technology*, Vol.18, Nr. 10, pp. 1027.
- Mazandarani, A., Goudarzi, S., Ghafoorifard, H., Eskandari, A., 2020, "Evaluation of DBD Plasma Effects on Barley Seed Germination and Seedling Growth", *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 48, Nr. 9, pp. 3115-3121.
- Mitra, A., Li, Y.F., Klämpfl, T.G., Shimizu, T., Jeon, J., Morfill, G.E., Zimmermann, J.L., 2014, "Inactivation of surface-borne microorganisms and increased germination of seed specimen by cold atmospheric plasma", *Food and Bioprocess Technology*, Vol. 7, Nr. 3, pp. 645-653.
- Mondal, S., Pal, S., Maity, J., 2018, "Hydrophobic thin fluoropolymer coating on cotton surfaces", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, Vol. 23, Nr. 4, pp. 376-382.
- Ng, Z.C., Roslan, R.A., Lau, W.J., Gürsoy, M., Karaman, M., Jullok, N., Ismail, A.F., 2020, "A green approach to modify surface properties of polyurethane foam for enhanced oil absorption", *Polymers*, Vol. 12, Nr. 9, pp. 1883.
- Olsen, G.W., Chang, S.C., Noker, P.E., Gorman, G.S., Ehresman, D.J., Lieder, P.H., Butenhoff, J.L. 2009, "A comparison of the pharmacokinetics of perfluorobutanesulfonate (PFBS) in rats, monkeys, and humans", *Toxicology*, Vol. 256, Nr. 1-2, pp. 65-74.
- Puligundla, P., Kim, J.W., Mok, C., 2017, "Effects of nonthermal plasma treatment on decontamination and sprouting of radish (*Raphanus sativus* L.) seeds", *Food and Bioprocess Technology*, Vol. 10, Nr. 6, pp. 1093-1102.
- Randeniya, L.K., de Groot, G.J., 2015, "Non-thermal plasma treatment of agricultural seeds for stimulation of germination, removal of surface contamination and other benefits: A review", *Plasma Processes and Polymers*, Vol. 12, Nr. 7, pp. 608-623.
- Sadhu, S., Thirumdas, R., Deshmukh, R.R., Annapure, U.S., 2017, "Influence of cold plasma on the enzymatic activity in germinating mung beans (*Vigna radiate*)", *LWT*, Vol. 78, pp. 97-104.
- Safonov, A.I., Sulyaeva, V.S., Bogoslovtseva, A.L., Timoshenko, N.I., 2018, "Influence of Precursor Gas Flow Rate on Fluoropolymer Coating Growth Rate During Hot Wire Chemical Vapor Deposition", *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, Vol. 59, Nr. 5, pp. 842-846.
- Sarapirom, S., Yu, L.D., 2021, "Low-pressure and atmospheric plasma treatments of sunflower seeds", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 406, pp. 126638.
- Singh, H., Jassal, R.K., Kang, J.S., Sandhu, S.S., Kang, H., Grewal, K., 2015, "Seed priming techniques in field crops-A review", *Agricultural Reviews*, Vol. 36, Nr. 4, pp. 251-264.
- Şakalak, H., Yılmaz, K., Gürsoy, M., Karaman, M., 2020, "Roll-to roll initiated chemical vapor deposition of super hydrophobic thin films on large-scale flexible substrates", *Chemical Engineering Science*, Vol. 215, pp. 115466.
- Şimşek, B., Karaman, M., 2020, "Initiated chemical vapor deposition of poly (hexafluorobutyl acrylate) thin films for superhydrophobic surface modification of nanostructured textile surfaces", *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 17, Nr. 2, pp. 381-391.
- Tripathy, A., Kumar, A., Sreedharan, S., Muralidharan, G., Pramanik, A., Nandi, D., Sen, P., 2018, "Fabrication of low-cost flexible superhydrophobic antibacterial surface with dual-scale roughness", *ACS Biomaterials Science & Engineering*, Vol. 4, Nr. 6, pp. 2213-2223.
- Woodward, I., Schofield, W.C.E., Roucoules, V., Badyal, J.P.S., 2003, "Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films", *Langmuir*, Vol. 19, Nr. 8, pp. 3432-3438.

- Yasuda, H., Wang, C.R., 1985, "Plasma polymerization investigated by the substrate temperature dependence", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, Vol. 23, Nr. 1, pp. 87-106.
- Zahoranová A., Hoppanová L., Šimončicová J., Tučeková Z., Medvecká V., Hudecová D., Kaliňáková B., Kováčik D., Černák M., 2018, "Effect of cold atmospheric pressure plasma on maize seeds: enhancement of seedlings growth and surface microorganisms inactivation", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 38, Nr. 5, pp. 969-88.



## ZnO KONSANTRASYONUNUN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNDE VERİME ETKİSİ

<sup>1</sup>Semih YURTDAS<sup>ID</sup>, <sup>2</sup>Mustafa KARAMAN<sup>ID</sup>, <sup>3</sup>Cem TOZLU<sup>ID</sup>

<sup>1</sup>Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemler Mühendisliği Bölümü, Karaman, TÜRKİYE

<sup>2</sup>Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, TÜRKİYE

<sup>3</sup>İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi Mühendisliği Bölümü, İzmir, TÜRKİYE

<sup>1</sup>syurtdas@kmu.edu.tr; <sup>2</sup>mkaraman@ktun.edu.tr, <sup>3</sup>cem.tozlu@ikcu.edu.tr

**ÖZ:** Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ZnO molaritesinin P3HT (Poli (3-hekzil tiyofen)):PCBM ((6,6) Fenil-C61-Bütirik asit metil ester) aktif tabakalı güneş hücresinde verime olan etkisi incelenmiş ve 0,1, 0,3 ve 0,5 M değerlerinde çalışılmıştır. Aygıtların verim değerleri, 100 mw/cm<sup>2</sup> güneş ışınması altında Keithley 2400 kaynak ölçer cihazı yardımı ile belirlenmiştir. Ayrıca XRD, UV-Vis ve FESEM teknikleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonrasında 0,1 M sentez konsantrasyonunun, en uygun koşul olduğu bulunmuş ve bu şartlarda üretilen aygıt ile %3,09 verime ulaşılabildiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** ZnO, Elektron taşıyıcı tabaka, Polimer güneş hücreleri

### Effect of ZnO Concentration on Efficiency in Organic Solar Cells

**ABSTRACT:** In this study, the effect of the molarity of ZnO synthesized by the sol-gel method on the efficiency of P3HT (Poly (3-hexyl thiophene)):PCBM ((6,6) Phenyl-C61-Butyric acid methyl ester) active layer solar cell was investigated. It was studied at 0.1, 0.3 and 0.5 M values. The efficiency values of the devices were determined with the Keithley 2400 source meter under 100 mw/cm<sup>2</sup> solar radiation. In addition, characterization processes were carried out with XRD, UV-Vis and FESEM techniques. After the studies, it was found that 0.1 M synthesis concentration was the most suitable condition and it was determined that 3.09% efficiency could be reached with the device produced under these conditions.

**Keywords:** ZnO, Electron transport layer, Polymer solar cells

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Konjuge polimerler ve fulleren türevlerinin bileşiminden oluşan polimer güneş hücreleri, yenilenebilir enerji kaynağı olarak büyük ilgi çekmektedirler (Sun ve diğ., 2011). Bunun nedenleri ucuz olmaları, düşük sıcaklık proseslerine uygun olmaları (Zhu ve diğ., 2014), hafif olmaları (Ma ve diğ., 2015), esnek yüzeylere uygulanabilirlikleri ve kolay üretilmelerini (Xia ve diğ., 2015) şeklinde sıralanabilir. Bu güneş hücreleri temel olarak katot, elektron taşıyıcı tabaka (ETT), aktif tabaka, boşluk taşıyıcı tabaka (BTT) ve anottan oluşur. ETT ve BTT kullanılmasının başlıca sebebi serbest yük taşıyıcılarının (elektron ve boşlukların) kontaklardan daha verimli bir şekilde toplanmasını sağlamaktır.

Aygıtı oluşturan tabakaların enerji seviyelerinin birbiri ile uyumu dikkat edilmesi gereken bir noktadır. Aksi takdirde yük taşıyıcılarının rekombinasyonu gerçekleşebilir (Ragoussi ve Torres, 2015). Burada dikkat edilmesi gereken nokta üst elektrotun iş fonksiyonu donör malzemenin HOMO'sundan



(highest occupied molecular orbital energy level; işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital enerji seviyesi) yeterince yüksek olmalı; alt elektorun iş fonksiyonu akseptör malzemenin LUMO'sundan (Lowest unoccupied molecular orbital energy level; işgal edilmemiş en düşük moleküler orbital enerji seviyesi) düşük olmalıdır. Ayrıca enerji seviyelerinin iyi eşleşebilmesi için evrik yapılarda alt elektrotun üzerine bir ETT; üst elektrotun altına da bir BTT ince bir şekilde kaplanır (Lattante, 2014).

ETT olarak ZnO (Guan ve diğ., 2016; Lin ve ark., 2017; Gui ve diğ., 2018; Zafar ve ark., 2019; Fanady ve ark., 2020) ve TiO<sub>2</sub> (Docampo ve diğ., 2013; Wang ve diğ., 2017; Li ve diğ., 2018; Lv ve diğ., 2019; Afzali ve diğ., 2020) en sık kullanılan materyallerdir. ZnO'nün yüksek elektron hareketliliği, çevreyle dost olması, yüksek optiksel geçirgenliği ve aktif tabaka ile ohmik kontak oluşturması onu iyi bir ETT yapar (Wei ve diğ., 2013).

ZnO CVD (Biswas ve diğ., 2016), ALD (Hoye ve diğ., 2013), sol-jel (Liang ve diğ., 2012), nanokristal (Pacholski ve diğ., 2002) ve çözelti prosesi (Lin ve diğ., 2014) gibi pek çok yöntemle sentezlenebilir. CVD ve ALD yöntemlerinde pahalı ekipmanlara ihtiyaç vardır. Sol-jel, nanokristal ve çözelti prosesi yöntemleri ise nispeten daha ucuzdur. Grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada (Yurtdaş ve diğ., 2021) bu üç yöntemin polimer güneş hücrelerinde kullanımı karşılaştırılmıştır. Bulduğumuz sonuçlara göre en uygun yöntem sol-jel yöntemidir. Bu çalışmanın amacı ise sol-jel yöntemi ile ZnO sentezinde optimum ZnO konsantrasyonunun belirlenmesidir.

## MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIALS AND METHOD)

### Materyaller (Materials)

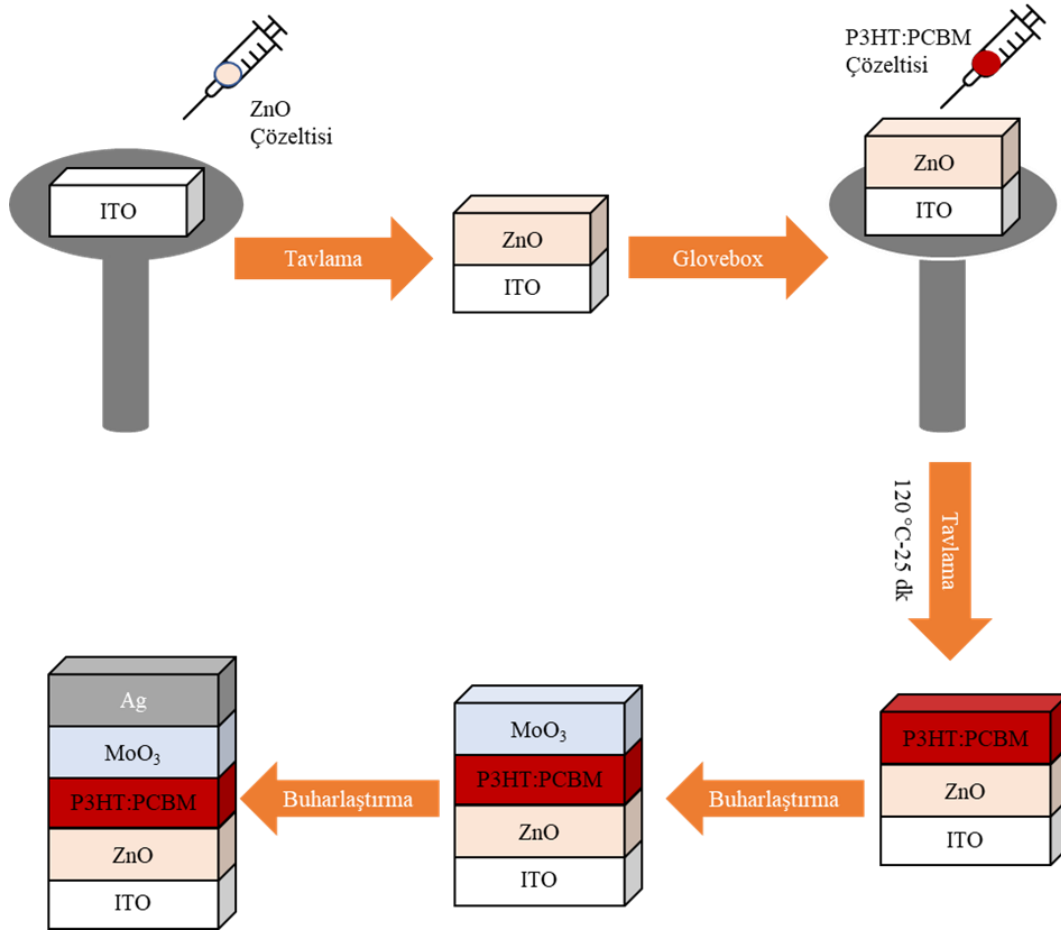
Kullanılan kimyasallar hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Güneş hücresinde alttaş olarak kullanılan indiyum katkılı kalay oksit (ITO) kaplı camlar (15Ω/kare) Kintech firmasından alınmıştır. ZnO sentezinde kullanılan Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (%98-101) ve 2-Metoksietanol Alfa Aesar, etanolamin (%99,5) ise Aldrich firmasından temin edilmiştir. Üretilen güneş hücresinin aktif tabakasını oluşturan poli(3-hekziltiofen-2,5-diil) (P3HT) (%93) ve (6,6)-fenil C61 bütirik asit metil ester (PCBM) (%99,5) Lum-Tech., klorobenzen (%100) ise VWR firmasından sağlanmıştır. Güneş hücresinin BTT'sini oluşturan MoO<sub>3</sub> (%99,8) Sigma-Aldrich, üst kontağı olan Ag (%99,9) ise Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.

### ZnO Sentezi (Synthesis of ZnO)

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen ZnO için Liang ve arkadaşlarının (2012) önerdikleri yöntem kullanılmıştır. Öncelikle çinko asetat dihidrat, 2-metoksi etanol içerisine eklenir ve sıcaklık ile beraber karıştırma uygulanır. Bir süre sonra mono etanol amin (MEA) eklenir. MEA ve çinko asetat dihidrat molar oranlarının 1:1 olmasına dikkat edilir. 60 °C sıcaklıkta 2 sa karıştırıldıktan sonra reaksiyon sonlandırılır ve 1 gün yaşlanmaya bırakılır.

### Aygıt Üretimi (Manufacture of Device)

Arzu edilen konsantrasyonda sentezlenen ZnO çözeltisi, dönel kaplama cihazı yardımı ile istenilen hızda ITO yüzeyi üzerine kaplanmıştır. Kaplandıktan sonra 150 °C sıcaklıkta tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlama işlemi sonrasında 1:1 (P3HT:PCBM) oranında klorobenzen içerisinde hazırlanan aktif tabaka ZnO üzerine dönel kaplama cihazı yardımı ile kaplanmıştır. Aktif tabaka kaplama işlemi inert atmosfer sağlayan eldivenli kabin (glovebox) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Aktif tabaka kaplandıktan sonra 120 °C sıcaklıkta 25 dk boyunca tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak BTT (MoO<sub>3</sub>) ve anodun (Ag) kaplanması için filmler fiziksel buhar biriktirme (PVD) cihazına alınmıştır. Sistem 10<sup>-6</sup> torr basınca düştükten sonra 8 nm kalınlığında MoO<sub>3</sub> ve yaklaşık 80 nm kalınlığında Ag kaplanarak aygıt üretimi tamamlanmıştır. Aygıt yapım sürecinin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir.



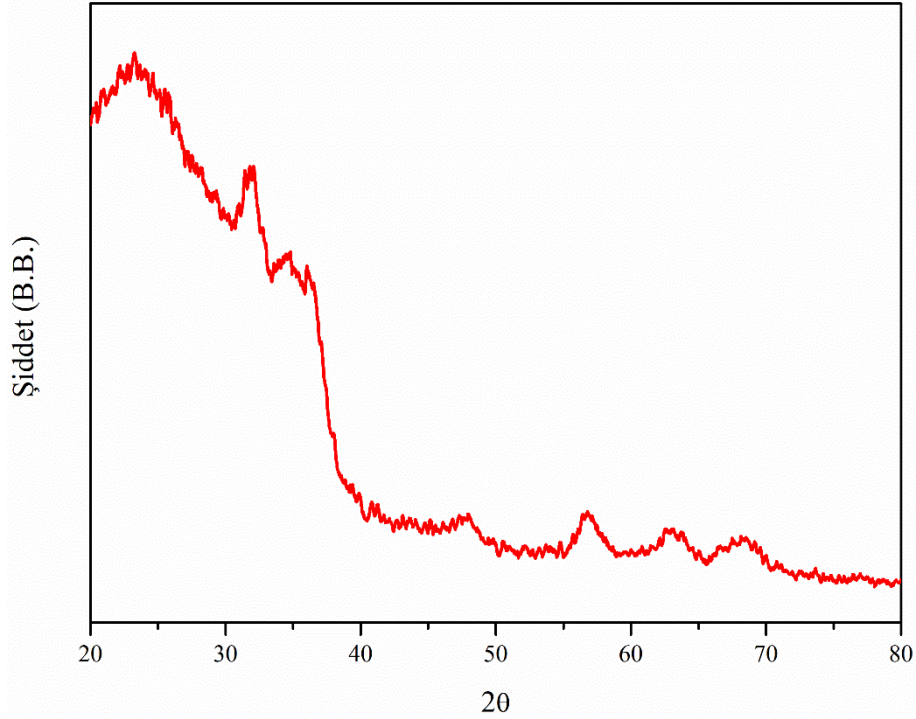
**Şekil 1.** Aygıtların üretiminin şematik gösterimi  
*Figure 1.* Schematic representation of the manufacture of devices

### Karakterizasyonlar (Characterizations)

ZnO sentezi yapıp ince film halinde kaplamalar yapıldıktan sonra kristallenme sıcaklığı hakkında bilgi edinmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Analizler Rigaku Ultima-IV cihazı ile gerçekleştirilmiş olup 0,2 grazing açısı kullanılmıştır. Hazırlanan ZnO çözeltilerinin UV-Vis spektrofotometre (Hach DR5000) analizi ile geçirgenliği belirlenmiştir. ZnO kaplı ince filmlerin yüzey morfolojisini incelemek için ise FESEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopi) (Hitachi SU-5000) analizi gerçekleştirilmiştir. FESEM analizi yapılmadan önce filmlerin iletkenliğini sağlamak için Au/Pd ile Ar gazı akışı altında saçırma tekniği ile Leica EM ACE200N cihazında kaplama yapılmıştır. Üretilen güneş hücrelerinin verimleri; 100 mW/cm<sup>2</sup>, A.M 1,5 G ve oda sıcaklığı koşullarında glovebox içerisinde ölçülmüştür. 1000 W OAI Marka Trisol Sınıf AAA güneş simülatörü ve Keithley 2400 kaynak ölçer cihazları kullanılarak aygıtların elektriksel karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

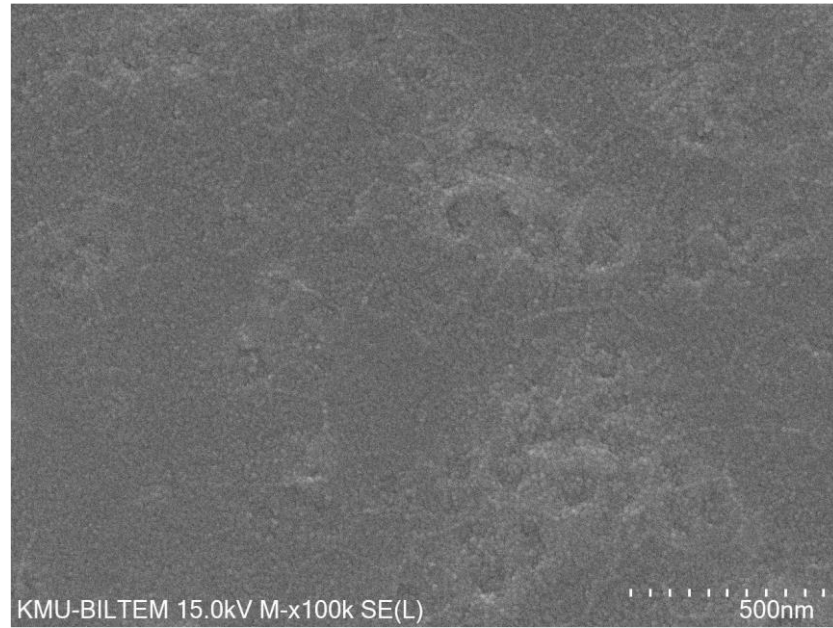
### ARAŞTIRMA BULGULARI (RESULTS)

Şekil 2 incelendiğinde ZnO ince filmlerinin 150 °C’de kristallenmeye başladığı görülmektedir. ZnO’ler ince film şeklinde cam üzerine büyütüldüğünden 20-30° arasındaki geniş pik alt taş olan cama aittir. Diğer piklerin ise sırasıyla 31,8, 34,4, 36,3, 47,5, 56,6, 62,9 ve 68 derecelerinde pik veren 00-36-1451 pdf kart numarasına sahip heksagonal kristal yapısındaki ZnO’e ait olduğu belirlenmiştir. Bu piklere karşılık gelen hkl indisleri sırasıyla 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112 şeklindedir.



**Şekil 2.** ZnO ince filminin XRD deseni

*Figure 2. XRD pattern of ZnO thin film*



**Şekil 3.** ZnO kaplı ince filmin FESEM görüntüsü

*Figure 3. FESEM images of ZnO thin film*

Şekil 3 incelendiğinde görüleceği üzere tüm yüzey oldukça homojen bir şekilde kaplanabilmiştir. Elde edilen ZnO taneciklerinin boyutunun yaklaşık olarak 13 nm olduğu imageJ programı yardımı ile tespit edilmiştir.

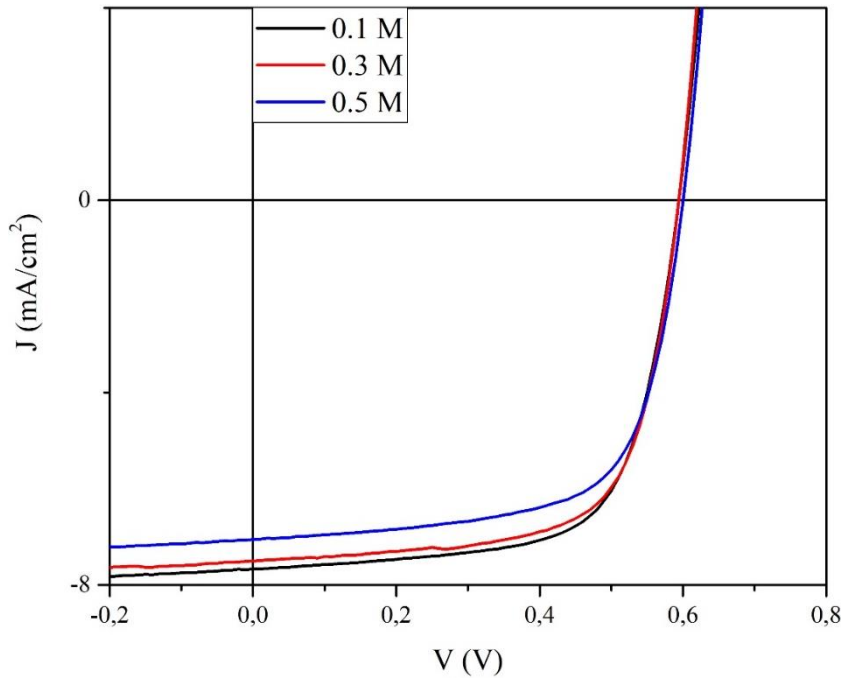
150 °C tavlama sıcaklığında ZnO yapısının oluştuğu ve kaplanan filmlerin morfolojisinin oldukça düzgün olduğu belirlendikten sonra ZnO konsantrasyonu üzerinde çalışılmıştır. Polimer güneş hücrelerinde sentezlenen ETT'nin konsantrasyonu önemli bir parametredir. Çalışmada 0,1-0,3-0,5 M konsantrasyonlarında ZnO sentezlenmiş ve bu sentezlerle aygıtlar yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 1 ve Şekil

3'te verilmiştir. Çizelge 3'te yer alan ortalama sonuçlar dört hücrenin ortalaması alınarak belirlenmiştir. Şekil 4'te yer alan J-V grafikleri ise en iyi hücrelerin sonuçlarından oluşmaktadır.

**Çizelge 3.** ZnO konsantrasyonunun aygıtların elektriksel parametrelerine etkisi

*Table 3. Effect of ZnO concentration on electrical parameters of devices*

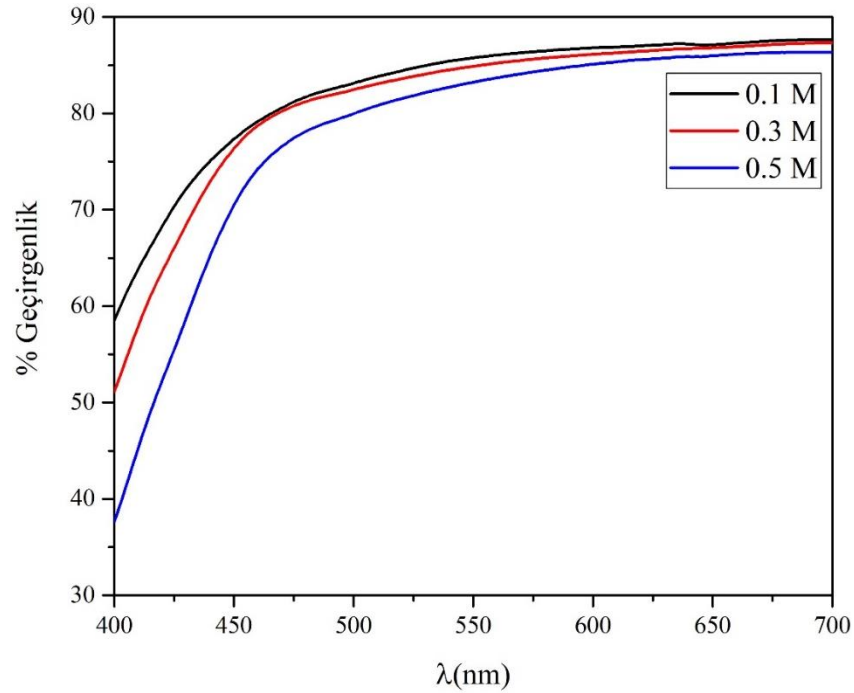
Molarite (M)	En İyi Sonuçlar				Ortalama Sonuçlar			
	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF (%)	η (%)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF (%)	η (%)
0,1	7,66	590	68,3	3,09	7,73	590	66	3,01
0,3	7,50	590	68,4	3,03	7,41	592,5	66,8	2,93
0,5	7,05	600	66,8	2,83	7,10	597,5	64,3	2,72



**Şekil 4.** ZnO konsantrasyonunun aygıt verimi üzerine etkisi

*Figure 4. Effect of ZnO concentration on device efficiency*

Sonuçlar incelendiğinde ZnO konsantrasyonu arttıkça verimin azaldığı görülmektedir. Verimi azaltan parametrenin ise akım yoğunluğu olduğu belirlenmiştir. Akım yoğunluğunun azalması aktif tabakaya ulaşan foton miktarının azalması veya kontaklardan toplanan serbest yük taşıyıcı miktarının azalması ile gerçekleşebilir. Şekil 5'te farklı konsantrasyonlardaki ZnO'lerin UV-Vis sonuçları verilmiştir. Sonuçlar konsantrasyon arttıkça geçirgenliğin azaldığını, bunun da aygıt içerisinde aktif tabakaya ulaşan foton miktarının azalmasına yol açtığını göstermektedir.



**Şekil 5.** Farklı konsantrasyonlarda sentezlenen ZnO'lerin UV-Vis sonuçları  
*Figure 5. UV-Vis results of ZnO's synthesized at different concentrations*

## SONUÇ ve TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)

Verimli bir aygıt yapmak için güneş hücresini oluşturan tüm katmanlar çok önemlidir. Gerek sahip olduğu enerji seviyelerinin aktif tabaka ve ITO ile olan uyumu gerekse iyi optiksel ve elektriksel özellikleri ile ZnO ideal bir ETT'dir. Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş olan ZnO konsantrasyonunun aygıt verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hazırlanan ZnO çözeltisinin konsantrasyonunun geçirgenliği ve dolayısıyla akım yoğunluğunu etkilediği, en yüksek verime 0,1 M konsantrasyon ile ulaşıldığı görülmüştür. Ortalama değerler incelendiğinde 0,1 M konsantrasyon ile yapılan aygıtlar ile 0,3 M'a göre yaklaşık %5'lik bir akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ) ve %3'lük verim ( $\eta$ ) artışı olduğu görülmektedir. 0,5 M'a göre ise bu artış miktarları akım yoğunluğu ve verim için sırasıyla %9 ve %11 şeklinde olduğu belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Afzali, M., Mostafavi, A., Shamspur, T., 2020, "Performance enhancement of perovskite solar cells by rhenium doping in nano-TiO<sub>2</sub> compact layer", *Organic Electronics*, 86, 105907.
- Biswas, C., Ma, Z., Zhu, X., Kawaharamura, T., Wang, K. L., 2016, "Atmospheric growth of hybrid ZnO thin films for inverted polymer solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* (Sol. Energ. Mater. Sol. C.), 157, 1048-1056.
- Docampo, P., Ball, J. M., Darwich, M., Eperon, G. E., Snaith, H. J., 2013, "Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates", *Nature Communications* (Nat. Commun), 4, 2761, 1-6.
- Fanady, B., Song, W., Peng, R., Wu, T., Ge, Z., 2020, "Efficiency enhancement of organic solar cells enabled by interface engineering of sol-gel zinc oxide with an oxadiazole-based material", *Organic Electronics*, 76, 105483.
- Guan, H., Xu, W., Li, X., Peng, H., Feng, Y., Zhang, J., Li, C., 2016, "Implementation of photo thermal annealing on ZnO electron transporting layer for high performance inverted polymer solar cells", *Materials Letters*, 163, 69-71.

- Gui, Z. Z., Liu, X. H., Ming, S. Q., Zhang, J., Y., Xie, Q. M., Chen, T., Wang, H. Q., 2018, "Efficient organic solar cells employing ytterbium ion-doped zinc oxide as cathode transporting layer", *Organic Electronics*, 53, 296-302.
- Hoye, R. L. Z., Munoz-Rojas, D., Iza, D. C., Musselman, K., P., MacManus-Driscoll, J. L., 2013, "High performance inverted bulk heterojunction solar cells by incorporation of dense, thin ZnO layers made using atmospheric atomic layer deposition", *Solar Energy Materials & Solar Cells (Sol. Energ. Mater. Sol. C.)*, 116, 197-202.
- Lattante, S., 2014, "Electron and hole transport layers: Their use in inverted bulk heterojunction polymer solar cells", *Electronics*, 3, 1, 132-164.
- Li, S., Zhu, X., Wang, B., Qiao, Y., Liu, W., Yang, H., Liu, N., Chen, M., Lu, H., Yang, Y., 2018, "Influence of Ag Nanoparticles with Different Sizes and Concentrations Embedded in a TiO<sub>2</sub> Compact Layer on the Conversion Efficiency of Perovskite Solar Cells", *Nanoscale Research Letters*, 13, 210, 1-11.
- Liang, Z., Zhang, Q., Wiranwetchayan, O., Xi, J., Yang, Z., Park, K., Li, C., Cao, G., 2012, "Effects of the Morphology of a ZnO Buffer Layer on the Photovoltaic Performance of Inverted Polymer Solar Cells", *Advanced Functional Materials (Adv. Funct. Mater.)*, 22, 10, 2194-2201.
- Lin, C. C., Tsai, S. K., Chang, M. Y., 2017, "Spontaneous growth by sol-gel process of low temperature ZnO as cathode buffer layer in flexible inverted organic solar cells", *Organic Electronics*, 43, 218-225.
- Lin, Z., Chang, J., Jiang, C., Zhang, J., Wu, J., Zhu, C., 2014, "Enhanced inverted organic solar cell performance by post-treatments of solution-processed ZnO buffer layers", *RSC Advances*, 4, 6646-6651.
- Ma, Z. S., Wang, Q. K., Li, C., Li, Y. Q., Zhang, D. D., Liu, W., Wang, P., Tang, J. T., 2015, "Efficient inverted polymer solar cells integrated with a compound electron extraction layer", *Optics Communications*, 356, 541-545.
- Pacholski, C., Kornowski, A., Weller, H., 2002, "Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods", *Angewandte Chemie International Edition (Angew. Chem. Int. Ed.)*, 41, 7, 1188-1191.
- Ragoussi, M. E. ve Torres, T., 2015, "New generation solar cells: concepts, trends and perspectives", *Chemical Communications (ChemComm)*, 51, 3957-3972.
- Sun, Y., Seo, J. H., Takacs, C. J., Seifert J., Heeger, A., 2011, "Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived ZnO Film as an Electron Transport Layer", *Advanced Materials (Adv. Mater.)*, 23, 1679-1683.
- Wang, X., Zhang, Z., Qin, J., Shi, W., Liu, Y., Gao, H., Mao, Y., 2017, "Enhanced Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells Based on Er-Yb Co-doped TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays", *Electrochimica Acta*, 245, 839-845.
- Wei, W., Zhang, C., Chen, D., Wang, Z., Zhu, C., Zhang, J., Lu, X., Hao, Y., 2013, "Efficient "Light-soaking"-free Inverted Organic Solar Cells with Aqueous Solution Processed Low-Temperature ZnO Electron Extraction Layers", *ACS Applied Materials & Interfaces (ACS Appl. Mater. Interfaces)*, 5, 13318-13324.
- Xia, X., Bian, Z., Huang, C., 2015, "Overcoming the thickness paradox: Systematical optimization of inverted polymer solar cells", *Current Applied Physics*, 15, 1364-1369.
- Zafar, M., Yun, J. Y., Kim, D. H., 2019, "Improved inverted-organic-solar-cell performance via sulfur doping of ZnO films as electron buffer layer", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 96, 66-72.
- Zhu, Y., Yuan, Z., Cui, W., Wu, Z., Sun, Q., Wang, S., Kang, Z., Sun, B., 2014, "A cost-effective commercial soluble oxide cluster for highly efficient and stable organic solar cells", *Journal of Materials Chemistry A, (J. Mater. Chem. A)*, 2, 1436-1442.



## PALADYUM TEMELLİ HİDROJEN PEROKSİT YAKIT HÜCRELERİ

<sup>1</sup>Burak YAPICI , <sup>2</sup>Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN 

Konya Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, TÜRKİYE  
<sup>1</sup>burakyapici91@hotmail.com, <sup>2</sup>osahin@ktun.edu.tr

(Geliş/Received: 05.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 31.10.2021)

**ÖZ:** Bu çalışmada hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanılmak üzere paladyum (Pd) temelli, karbon nanotüp (CNT) destekli bimetalik katalizörler sentezlenmiştir. MPd (M: Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) bimetalik katalizörler sodyum borhidür (NaBH<sub>4</sub>) indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel karakterizasyonu XRD, XPS ve TEM teknikleriyle yapılmıştır. Katalizörlerin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler üç elektrotlu hücre sisteminde sodyum hidroksit (NaOH) elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. CoPd/CNT katalizörü H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için daha yüksek elektrokatalitik aktivite göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen peroksit, Paladyum, Yakıt hücresi

### Palladium Based Hydrogen Peroxide Fuel Cells

**ABSTRACT:** In this study, carbon nanotube (CNT) supported palladium (Pd) based alloy catalysts were synthesized to be used as cathode catalyst in hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) fuel cells. MPd (M: Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) bimetallic catalysts were prepared by the sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) reduction method. The physical characterization of the prepared catalysts was performed by XRD, XPS and TEM techniques. Electrochemical characterization of catalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electroreduction reaction was investigated by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. Electrochemical measurements were carried out in sodium hydroxide (NaOH) electrolyte solution in a three-electrode cell system. CoPd/CNT catalysts showed higher activity for the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electroreduction reaction.

**Keywords:** Hydrogen peroxide, Palladium, Fuel cell

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Geleneksel enerji kaynaklarına ait rezervlerin gün geçtikçe azalması, küresel enerji ihtiyacı talebinin ise sürekli olarak artması yeni enerji kaynakları ve yakıt teknolojilerinin araştırılması ve geliştirilmesini gerektirmektedir. Mevcut yanmaya dayalı enerji üretim teknolojileri çevreye çok zararlıdır ve ağırlıklı olarak iklim değişikliği, ozon tabakasının incilmesi, asidik yağmurlar ve bitki örtüsündeki azalma gibi birçok küresel sorunun olumsuz etkisini artırır (Nazir ve ark., 2019). Karbon temelli yakıt kullanımının insan sağlığı, çevre ve iklim üzerindeki olumsuz etkileri düşünüldüğünde temiz yakıt ve yeni enerji teknolojileri üzerine araştırmalar zorunlu hale gelmektedir (De Souza ve ark., 2018).

Yakıt hücresi, bir yakıtın bünyesinde barındırdığı kimyasal enerjiyi kullanılabilir elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazdır. Yakıt hücreleri aralarındaki elektrolit ile birbirinden ayrılan anot

ve katot olmak üzere iki ayrı yarı hücreden oluşur. Anot yarı hücresinde yükseltgenme katot yarı hücresinde ise indirgenme reaksiyonu meydana gelir. Anot yarı hücresinde elektrot yüzeyinde gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonu sonucu oluşan elektronlar harici bir devreden geçerek kullanılabilir bir elektrik akımı oluşturur (Zakaria ve ark., 2020).

Yakıt hücresinde termodinamik verimlilik yaklaşık %60'a ulaşırken bu oran geleneksel içten yanmalı motorlarda %30-40 civarındadır (Mahreni ve ark., 2011). Ulaşım endüstrisi, temiz enerji teknolojilerinin gelişimindeki temel alanlardan biridir. Her yıl küresel gaz emisyonlarının %20'ye yakın kısmı taşıtlar tarafından salınmaktadır, bu nedenle yakıt hücrelerinin; otomobil, otobüs, motosiklet vb. taşıtlarda içten yanmalı motorlar yerine kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır (Staffell ve ark., 2019).

Petrol temelli yakıt (dizel, benzin, LPG) kullanılan taşıtlarda atık gaz olarak yalnızca CO<sub>2</sub> değil; aynı zamanda azot oksitler (NO<sub>x</sub>), kükürt oksitler (SO<sub>x</sub>) ve partikül madde gibi zararlı kimyasallar da salınır (Lombardi ve ark., 2017). Çevreye olan zararı minimum düzeye indirmek için son yıllarda yakıt olarak hidrojen kullanım çalışmaları temiz yakıt araştırmalarına bir örnektir (Yamada ve ark., 2010). Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynağı olarak, önemli ve gelecek vadeden bir yakıttır. Uzun vadede sera gazlarını ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltabilecek temiz bir enerji kaynağıdır. Yandığında yalnızca su oluşması hidrojenin önemli avantajlarından biridir. Hidrojenin üretilmesi, depolanması ve taşınması aşamalarındaki zorluklar hidrojenin direkt yakıt olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Hidrojen doğada serbest halde bulunmadığı için farklı kaynaklardan gazlaştırma, elektroliz, piroliz gibi yöntemlerle elde edilmesi ve saflaştırılması gerekmektedir. Bu üretim aşaması için de bir enerji girdisi gereklidir ve bazı üretim yöntemlerinde atık gazlar açığa çıkar.

Ayrıca hidrojen gazı çok hafif ve düşük hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olduğundan depolanması oldukça zordur. (Modisha ve ark., 2019). Depolama için sıkıştırılmış gaz hidrojen, sıvı hidrojen tank sistemleri veya metal hidrürler kullanılmaktadır (Pan, 2019; Von Colbe ve ark., 2019). Yüksek basınçlı donanımlar ve kriyojenik uygulamalardaki yüksek enerji gereksinimi bu sistemlerin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu sebeple hidrojenin depolama ve taşıma süreçleri çevresel anlamda yetersiz görülmektedir (Sharma ve Ghoshal, 2015). Belirtilen sorunların üstesinden gelebilmek için; hidrojeni yüksek hacimsel yoğunlukta depolayabilen ve taşınabilir uygulamalarda salınımını yapabilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iyi bir alternatif olarak görülmektedir (Yamada ve ark., 2015).

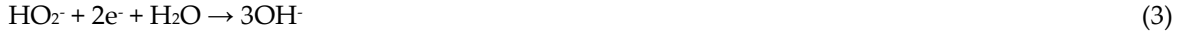
Doğrudan sıvı yakıt hücreleri yakıt saflaştırması gerektirmemesi ve depolamanın daha kolay olması nedeniyle avantajlı cihazlardır (Ong ve ark., 2017). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yüksek enerji yoğunluğu ve teorik potansiyeli, düşük aktivasyon enerjisi ve taşıma kolaylıkları nedeniyle oksidant olarak gaz halindeki oksijene alternatif olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır (Sun ve ark., 2021). Diğer bir avantajı ise güneş enerjisinin H<sub>2</sub>O'dan asidik koşullar altında fotokatalitik olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretmek için kullanılabilmesidir. Üretilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> daha sonra bir yakıt hücresinde elektrik üretimi için kullanılmak üzere depolanabilir (Nguyen ve ark., 2020). Ayrıca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir, ucuzdur, temizdir, güvenlidir ve yandığında yan ürün olarak su üretir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidant olmanın dışında yakıt pili uygulamalarında yakıt olarak da değerlendirilmektedir.

Yakıt hücrelerinde reaksiyonlar elektrot katalizörlerinin yüzeylerinde gerçekleşir. Katalizör olarak platin (Pt) yaygın olarak kullanılmaktadır fakat pahalı olması, düşük mekanik dayanımı ve korozyon direnci gibi olumsuz yönleri sebebiyle alternatif soy metaller üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Pt kullanımındaki dezavantajları gidermek için katalizörlerin bimetalik olarak destek malzemeleri üzerine dağıtılarak kullanılması araştırılmaktadır (Adams ve ark., 2011; Xu ve ark., 2021). Yüksek aktivitesi ve mekanik özellikleri sebebiyle Pd sıklıkla tercih edilen soy metallerden biridir (Jiang ve ark., 2019). Pd temelli katalizörler, asidik veya bazik ortamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenmesi ve elektroyükseltgenmesi için üstün aktivite ve seçicilik göstermektedir (Sun ve ark., 2018; Sun ve ark., 2020). Asidik ortamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaksiyon (1)'e göre indirgenmektedir (Das, 2020; Fukuzumi ve ark., 2021):



Bazik ortamda ise H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaksiyon (2)'e göre HO<sub>2</sub><sup>-</sup>'ye dönüşür, oluşan HO<sub>2</sub><sup>-</sup> de reaksiyon (3)'e göre OH<sup>-</sup>'ye indirgenir (Poux ve ark., 2014; Sun ve ark., 2021):





Soy metal seçimi için nispeten daha ucuz olan Pd, Pt'in iyi bir alternatifi olarak önerilmektedir. Çünkü Pt temelli katalizörlerin maliyeti, yakıt hücresi yığın maliyetinin yaklaşık % 54'ünü oluşturur (Chowdhury ve ark., 2016). Ayrıca ideal bir yakıt hücresi elektrotu olarak katalizörün yüksek aktivitesinin yanı sıra kararlılık ve yüksek elektronik iletkenlik de gereklidir. Katalizörlerin hazırlanmasında destek malzemeleri de kullanılabilir. Katalizörlerin destek malzemeleri üzerine dağıtılması ile hem kullanılan katalizör miktarı azaltılır hem de katalizör yüzey alanı artırılmış olur (Lam ve Luong, 2014). Destek malzemesi kullanımı elektrokatalizörün maliyetini düşürür, katalizör ve reaktanların etkileşimini artırır ve ayrıca metal nanoparçacıkları oksitlenmeye ve sinterleşmeye karşı korur (Hosseini ve Mahmoodi, 2017). Metal köpükler (nikel köpük, titanyum köpük), karbon malzemeler (karbon kumaş, karbon kâğıdı, grafen ve CNT) gibi desteklerin yüzeyine dağıtılarak elde edilen soy metal katalizörleri yalnızca elektrotun yüzey alanını ve elektronik iletkenliğini iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda yakıt hücresi yapım ve test sürecini basitleştirir (Zhang ve ark., 2016; Tsang ve ark., 2019). Yakıt hücrelerinde katalizörler için yaygın olarak kullanılan destek malzemeleri ile karşılaştırıldığında CNT daha iyi korozyon direnci, daha yüksek elektronik iletkenlik ve daha yüksek spesifik yüzey alanı gibi özellikler sunar (Bharti ve ark., 2017; Fard ve ark., 2020). Katalitik yüzey reaksiyonlarında dönüşümü artırmanın ve monometalik katalizör kullanımının yarattığı olumsuz yönlere gidermenin diğer bir yolu da bimetalik katalizörlerin kullanılmasıdır (Tiwari ve ark., 2017). Ayrıca bimetalik katalizörler sinerjistik etkiyle monometalik hallerine göre daha yüksek seçicilik, aktivite ve kararlılık gösterir (Liao ve ark., 2015).

Bu çalışmada Pd temelli bimetalik katalizörler sentezlenerek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için katalitik aktiviteleri incelenmiştir. CNT destekli bimetalik katalizörler NaBH<sub>4</sub> indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel karakterizasyonları XRD, XPS ve TEM yöntemleriyle yapılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyonlar ise CV, CA ve EIS yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

### Kimyasallar ve Cihazlar (Chemicals and Equipments)

DeneySEL çalışmalarda NaOH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. Çalışma elektrotlarının temizlenmesi için alümina tozu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) kullanılmıştır. Katalizör hazırlama aşamasında paladyum (II) klorür (PdCl<sub>2</sub>), kobalt (II) klorür (CoCl<sub>2</sub>), manganez (II) klorür (MnCl<sub>2</sub>), çinko (II) klorür (ZnCl<sub>2</sub>), vanadyum (V) oksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), nikel (II) sülfat (NiSO<sub>4</sub>), gümüş klorür (AgCl), sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>), Nafion® 117 çözeltisi ve destek malzemesi olarak da CNT kullanılmıştır.

Elektrokimyasal ölçümler CHI660E potansiyostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Katalizör mürekkebi hazırlama işlemi Branson 1510-MTH ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir.

### Katalizörlerin Hazırlanması (Preparation of Catalysts)

Bimetalik MPd (M: Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) katalizörler NaBH<sub>4</sub> indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bimetalik katalizörler hazırlanırken katı destek malzemesi olan CNT miktarının kütlece %10'u kadar Pd içeren PdCl<sub>2</sub> tuzundan alınarak 10 mL su içerisinde çözülmüştür. Pd ve metal (Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) tuzları ayrı ayrı çözülerek iki çözelti karıştırılmış ve bu işlem sonrasında karışıma destek malzemesi olarak 0,1 g CNT eklenmiştir. Sonra sulu olarak hazırlanan NaBH<sub>4</sub> çözeltisi bu çözeltiye damlalar halinde eklenerek çözelti bu sırada 20-25 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen bu çözelti 4 saat karıştırılarak metallerin indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlama işleminin son adımı olarak karışım filtre edilip, yıkanmış, süzölmüş ve 100°C vakumlu etüvde kurutulmuştur.

### Elektrotların Hazırlanması (Preparation of Electrodes)

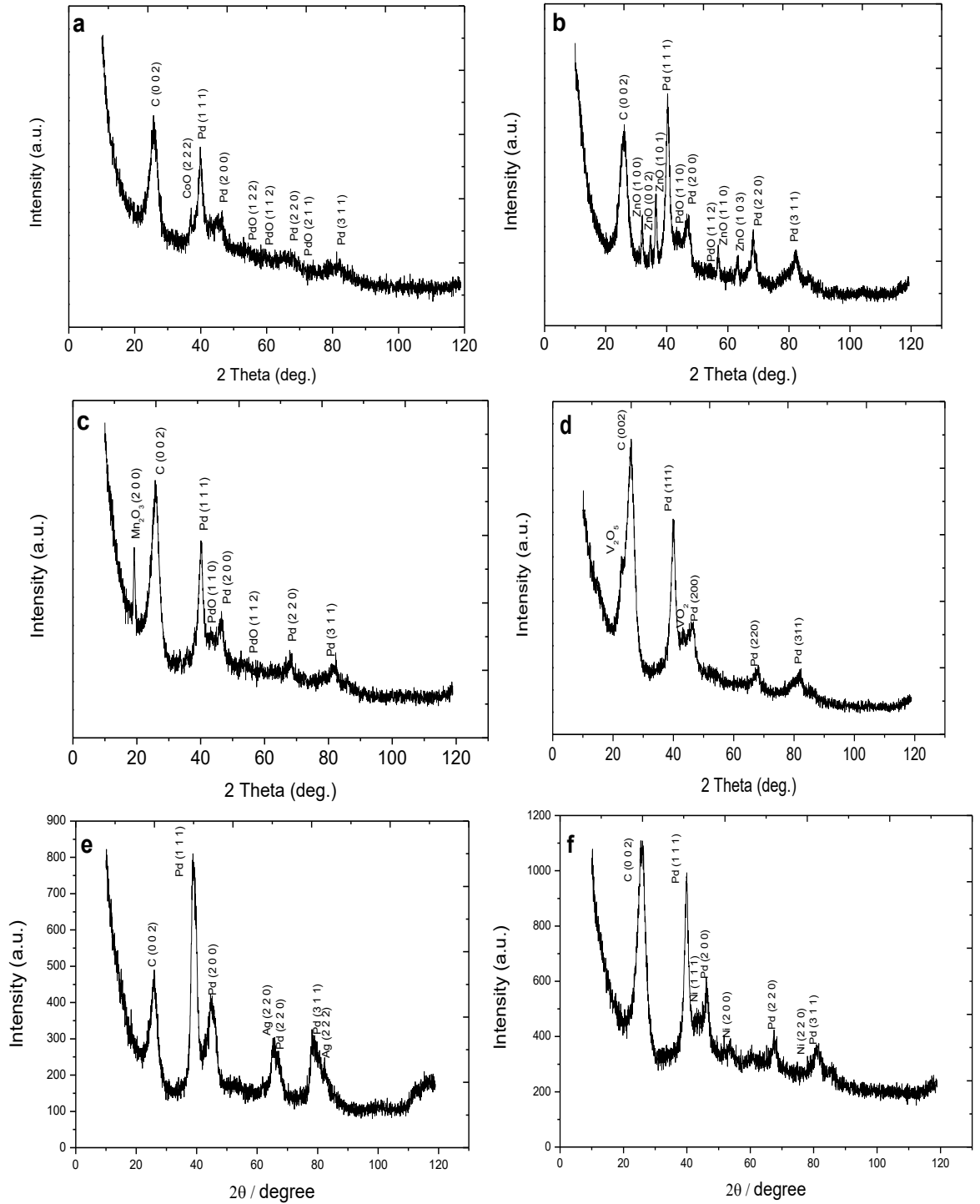
Sentezlenen katalizörlerden 1,5 mg tartılarak 0,5 mL nafyon çözeltisi içinde dağıtılmış; 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutularak katalizör mürekkepleri elde edilmiştir. Bu mürekkeplerden mikro pipet yardımıyla 3 µL alınarak camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine damlatılmış ve oda sıcaklığında kuruması beklenmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler üç elektrotlu hücre sisteminde potansiyostat cihazı kullanılarak yapılmıştır.

### BULGULAR (RESULTS)

#### Fiziksel Karakterizasyon (Physical Characterisation)

CoPd/CNT, ZnPd/CNT, MnPd/CNT, VPd/CNT, AgPd/CNT ve NiPd/CNT katalizörlerinin XRD deseni Şekil 1'de gösterilmektedir. Bu katalizörlerin yaklaşık  $25,6^\circ$  'deki kırınım piki, karbonun altıgen yapısının (0 0 2) düzlemiyle ilişkilidir. CoPd/CNT katalizörünün  $37,1^\circ$ ;  $39,9^\circ$ ;  $46,5^\circ$ ;  $66,7^\circ$  ve  $81,3^\circ$   $2\theta$  değerindeki difraksiyon pikleri sırasıyla CoO (2 2 2), Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1) kırılma noktalarına karşılık gelir (Şekil 1a). Ayrıca, düşük yoğunlukta tespit edilen PdO pikleri de CoPd/CNT katalizörünün XPS sonuçlarını doğrulamaktadır. ZnPd/CNT bimetalik katalizörü, ZnO (1 0 0), ZnO (0 0 2), ZnO (1 0 1), ZnO (1 1 0) ve ZnO (1 0 3) düzlemine bağlı kırınım piklerini göstermektedir (Şekil 1b). MnPd/CNT katalizörü için,  $19,1^\circ$ ;  $40,1^\circ$ ;  $46,5^\circ$ ;  $67,9^\circ$  ve  $81,6^\circ$  'deki kırınım pikleri sırasıyla  $Mn_2O_3$  (2 0 0), Pd (1 1 1), PdO (1 1 0), Pd (2 0 0), PdO (1 1 2), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1) atfedilebilir (Şekil 1c). VPd/CNT'nin XRD paterninden (Şekil 1d), Pd ve PdO pikleri hariç  $VO_2$  ve  $V_2O_5$  pikleri görülmektedir. AgPd/CNT katalizörünün  $38,6^\circ$ ;  $44,6^\circ$ ;  $65,7^\circ$ ;  $67,0^\circ$ ;  $78,7^\circ$  ve  $82,7^\circ$   $2\theta$  değerindeki difraksiyon pikleri sırasıyla Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Ag (2 2 0), Pd (2 2 0), Pd (3 1 1) ve Ag (2 2 2) kırılma noktalarına karşılık gelmektedir (Şekil 1e). NiPd/CNT katalizörünün XRD paterninden (Şekil 1f), Pd pikleri hariç Ni (1 1 1) ( $43,5^\circ$ ), Ni (2 0 0) ( $52,9^\circ$ ) ve Ni (2 2 0) ( $78,7^\circ$ ) pikleri görülmektedir. CoPd/CNT, ZnPd/CNT, MnPd/CNT, VPd/CNT, AgPd/CNT ve NiPd/CNT katalizörlerinin kristal boyutu Scherrer denklemi kullanılarak sırasıyla 6,87; 7,19; 6,55; 18,7; 4,51 ve 6,06 nm olarak hesaplandı.

CoPd/CNT katalizörünün XPS analizi Pd ve Co kimyasal durumunu belirlemek için kullanılmıştır. XPS spektrumunun kimyasal kaymaları, C1'in (284,6 eV) bağlanma enerjisi kullanılarak düzenlenmiştir. Şekil 2 ve Çizelge 1'de gösterilen XPS sonuçları, sentezlenen CoPd/CNT katalizörünün yüzeyindeki Pd'nin, sentez işleminde kullanılan az miktarda PdO ve Pd prekürsör mevcut olmasına rağmen, çoğunlukla temel formları olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 2, CoPd/CNT katalizörünün genel ve iç seviye spektrumlarını göstermektedir. CoPd/CNT katalizörünün genel spektrumunda Pd 3d, Co2p, C1s ve O1s pikleri tespit edildi. Katalizör sisteminde Co'nun baskın olarak  $Co_3O_4$  şeklinde olduğu bulundu. Ayrıca, Pd ve Co'nun bağlanma enerjisi için pozitif kayma gözlenmesi, bu metaller arasında alaşımlamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir (Çağlar ve ark., 2019).

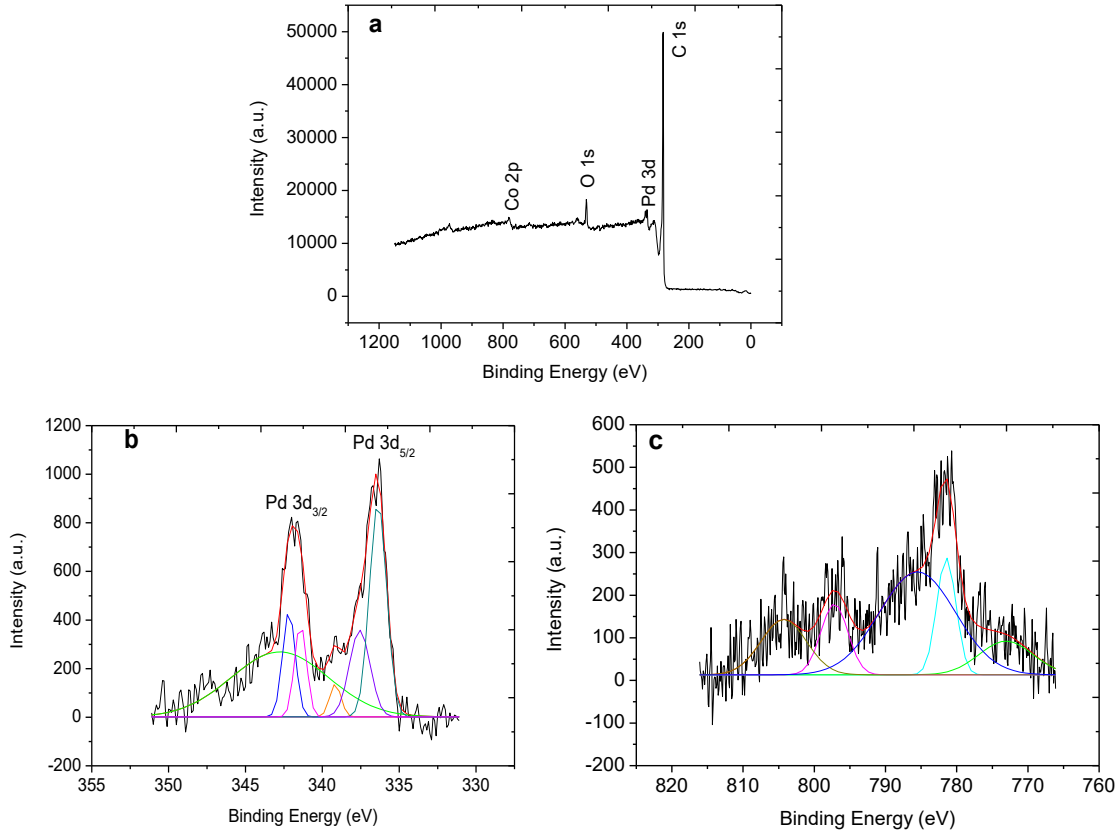


Şekil 1. (a) CoPd/CNT, (b) ZnPd/CNT, (c) MnPd/CNT, (d) VPd/CNT, (e) AgPd/CNT ve (f) NiPd/CNT katalizörlerinin XRD sonuçları.

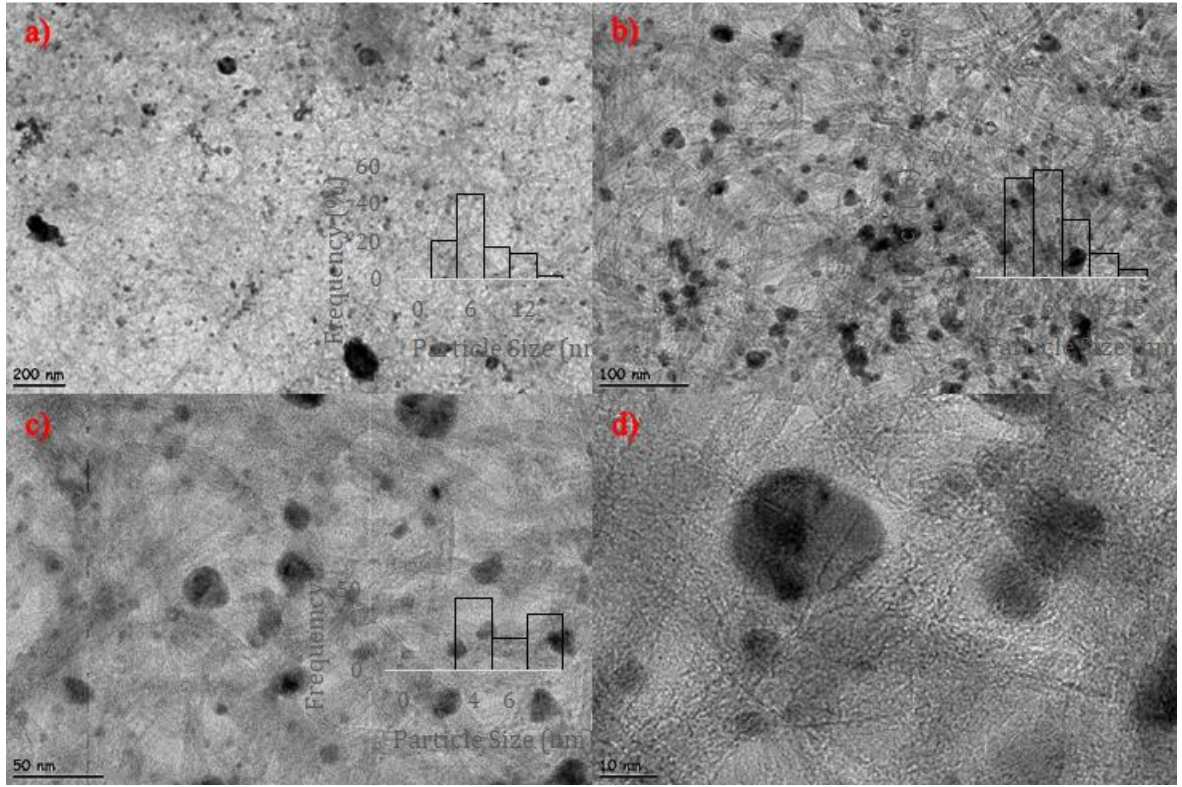
Figure 1. XRD results of (a) CoPd/CNT, (b) ZnPd/CNT, (c) MnPd/CNT, (d) VPd/CNT, (e) AgPd/CNT ve (f) NiPd/CNT.

**Çizelge 1.** CoPd/CNT katalizörlerinin olası kimyasal durumu.*Table 1. Possible chemical state of CoPd/CNT catalysts.*

Katalizör	Türler	Bağlanma Enerjisi (eV)	Olası Kimyasal Durumu	Bağlı Yoğunluk (%)
	Co 2p	772,9	Co	9,6
		781,4	Co(OH) <sub>2</sub>	30,1
		785,6	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,7
		797,5	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	18,7
		804,2	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15,0
CoPd/CNT	Pd 3d	341,7	PdO <sub>x</sub> /Pd	11,2
		341,3	Pd <sup>0</sup>	17,6
		340,3	PdO <sub>x</sub> /Pd	14,9
		338,2	K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	5,6
		336,5	PdO	14,9
		335,5	Pd <sup>0</sup>	35,7

**Şekil 2.** CoPd/CNT katalizörünün a) Genel, b) Pd 3d ve c) Co 2p spektrumu.*Figure 2. a) General, b) Pd 3d and c) Co 2p spectrum of CoPd/CNT catalyst.*

CoPd/CNT katalizörünün TEM görüntüleri ve parçacık boyut dağılımı Şekil 3'te verilmiştir. Nanoparçacıkların CNT içerisinde homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. Ayrıca, nanopartiküller CNT dış duvarına iyi şekilde tutturulmuştur. CoPd/CNT katalizörünün ortalama partikül boyutu 5,3 nm bulunmuştur. Bu sonuç Scherrer denkleminde elde edilen kristal boyutu ile örtüşmektedir.



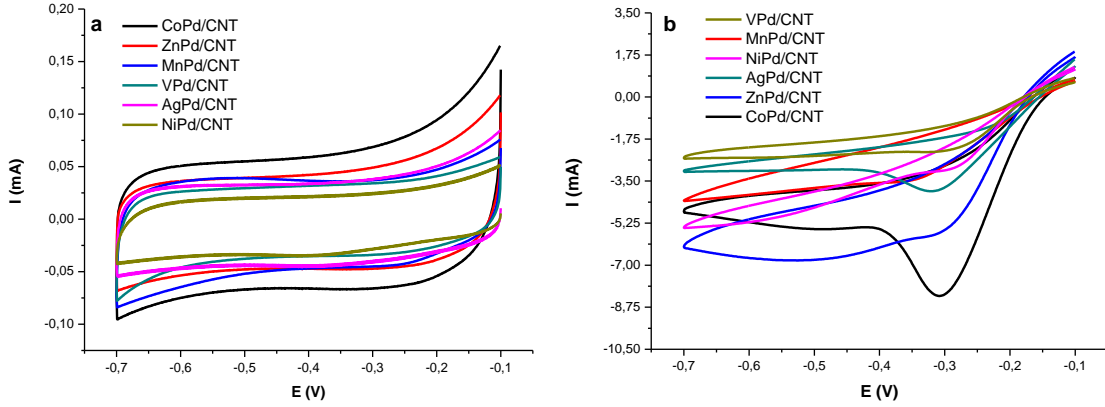
Şekil 3. CoPd/CNT katalizörünün (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 50 nm ve (d) 10 nm'de TEM görüntüleri.

Figure 3. TEM images of CoPd/CNT catalyst at (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 50 nm and (d) 10 nm.

### Elektrokimyasal Ölçümler (Electrochemical Measurements)

MPd/CNT modifiye GCE'lerin 1,0 M NaOH çözeltisinde -0,1 V ve -0,7 V potansiyel aralığında, 20 mV s<sup>-1</sup> potansiyel tarama hızında voltamogramları kaydedildi (Şekil 4a).

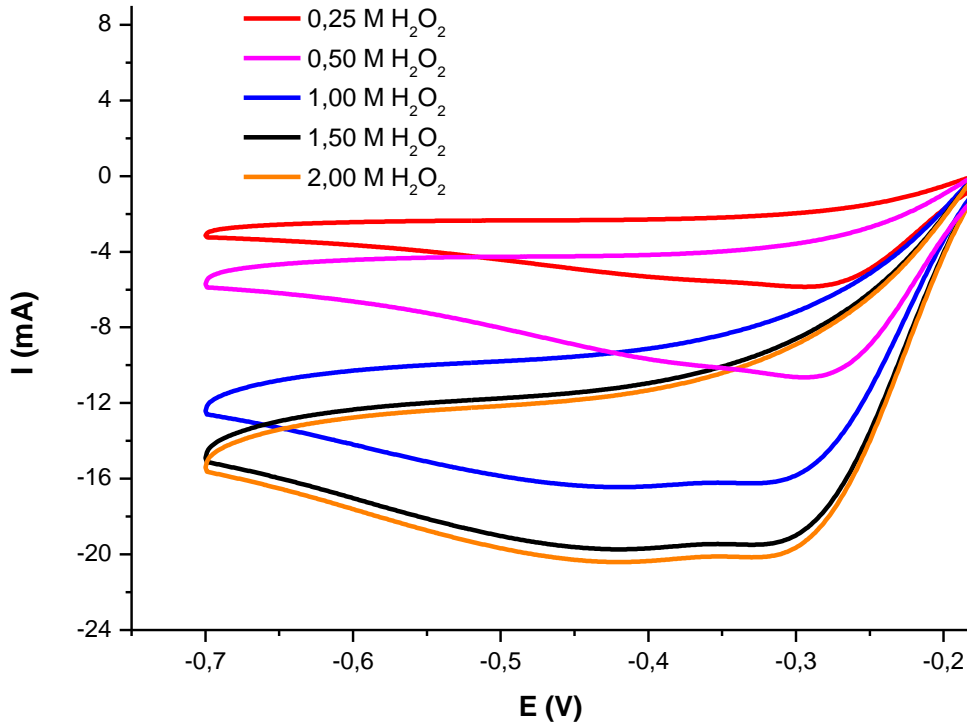
Daha sonra MPd/CNT bimetalik katalizörler ile modifiye edilen GCE'lerin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için elektrokatalitik aktivitelerini incelemek amacıyla 1,0 M NaOH + 0,25 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde voltamogramlar kaydedildi (Şekil 4b). Çözelti ortamına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesi ile elde edilen voltamogramlarda görülen pik akımlarındaki değişimler, hazırlanan katalizörlerin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonunu katalizleyebildiğini göstermektedir. Bu voltamogramlar incelendiğinde CoPd/CNT bimetalik katalizörünün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indirgenme reaksiyonu için cevap akımının sentezlenen diğer bimetalik katalizörlerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4. MPd/CNT modifiye GCE'lerin a)1,0 M NaOH ve b)1,0 M NaOH + 0,25 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltilerinde dönüşümlü voltamogramları, tarama hızı: 20 mV s<sup>-1</sup>

Figure 4. Voltammograms of MPd/CNT modified GCE's in a) 1.0 M NaOH and b) 1.0 M NaOH+0.25 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions, scan rate: 20 mV s<sup>-1</sup>

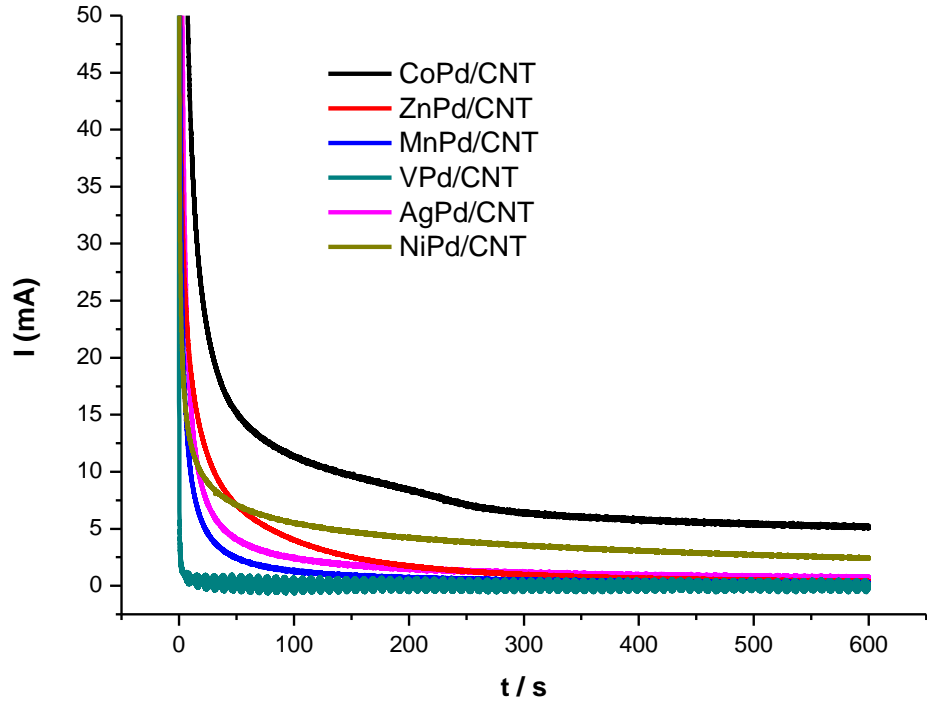
Elektroindirgenme reaksiyonu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin etkisini belirlemek amacıyla CoPd/CNT modifiye GCE ile farklı derişimlerde (0,25-2,0 M) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 3,0 M NaOH içeren çözeltilerde dönüşümlü voltamogramlar kaydedildi. Şekil 5'te görüldüğü üzere 1,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimine kadar katodik pik akımının arttığı fakat daha yüksek derişimlerde akımdaki artışın azaldığı görülmektedir. Bunun sebebinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hidrolizi sonucu oluşan gaz kabarcıklarının elektrot yüzeyindeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> difüzyonunu engellemesi olduğu düşünülmektedir (Martins ve ark., 2020).



Şekil 5. CoPd/CNT modifiye GCE'lerin 0,25-2,00 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 3,0 M NaOH çözeltilisinde kaydedilen voltamogramları, tarama hızı: 20 mV s<sup>-1</sup>

Figure 5. Voltammograms of CoPd/CNT modified GCE's recorded at 0.25-2.00 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 3.0 M NaOH solution, scan rate: 20 mV s<sup>-1</sup>

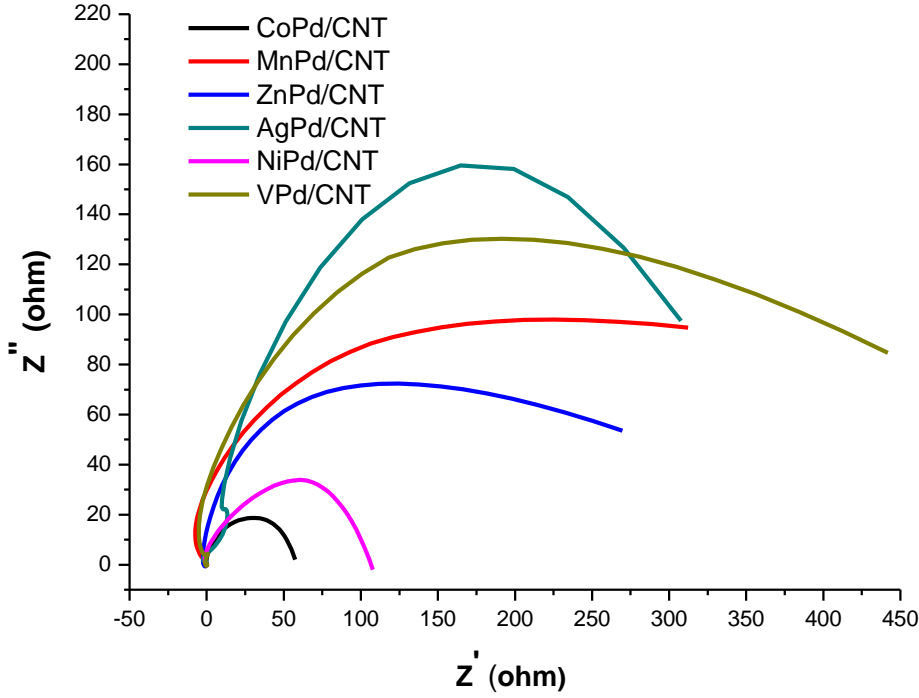
Paladyum temelli bimetalik katalizörlerin -0,2 V potansiyelde 3,0 M NaOH + 1,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi içinde kronoamperogramları kaydedildi (Şekil 6). Katalizör yüzeyinde ara türlerin birikmesi nedeniyle, akım başlangıçta hızla düşmekte ve zamanla sabit bir değere ulaşmaktadır. CoPd/CNT katalizörü ile modifiye edilen GCE ile kaydedilen kronoamperogramda başlangıç akımındaki düşüşün daha az olduğu, daha uzun sürede sabit akım değerine ulaştığı ve bu akım değerinin sentezlenen diğer bimetalik katalizörlerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için CoPd/CNT katalizörünün kararlılığının daha yüksek olduğu göstermektedir.



Şekil 6. MPd/CNT modifiye GCE'lerin 3,0 M NaOH + 1,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde, -0,2 V potansiyelde kaydedilen kronoamperometrik eğrileri

Figure 6. Chronoamperometric curves of MPd/CNT modified GCE's recorded at -0.2 V in 3.0 M NaOH + 1.5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution

EIS yöntemi, çeşitli katalizör özelliklerini araştırmak için en iyi yöntemlerden biridir. EIS tekniği çoğunlukla elektrotlarda redoks reaksiyonunu, homojen reaksiyonların kinetiğini ve kütle transfer mekanizmasını incelemek için kullanılır (Lasia, 2002). Şekil 7'deki bimetalik katalizörler için -0,2 V potansiyelde kaydedilen Nyquist diyagramlarına bakıldığında en küçük yarım daire çapına sahip modifiye elektrodun CoPd/CNT modifiye GCE olduğu görülmektedir. Bu da CoPd/CNT modifiye GCE yüzeyinde yük transfer direncinin ( $R_{ct}$ ) daha düşük olduğunu dolayısıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonunun daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 7. MPd/CNT modifiye GCE'lerin 3,0 M NaOH + 1,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde -0,2 V'ta kaydedilen Nyquist diyagramları.

Figure 7. Nyquist diagrams of MPd/CNT modified GCE's recorded at -0.2 V in 3.0 M NaOH + 1.5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan bu çalışmada NaBH<sub>4</sub> indirgeme yöntemiyle hazırlanan Pd temelli CNT destekli bimetalik katalizörler (CoPd/CNT, ZnPd/CNT, MnPd/CNT, VPd/CNT, AgPd/CNT, NiPd/CNT) ile modifiye edilen GCE yüzeyinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu incelendi. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel karakterizasyonları XRD, TEM ve XPS yöntemleriyle ayrıntılı olarak incelendi. Daha sonra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için bimetalik katalizörlerin elektrokatalitik aktiviteleri CV, CA ve EIS yöntemleri ile incelendi. İlk olarak CV ile yapılan çalışmalarda sentezlenen paladyum temelli bimetalik katalizörler arasında CoPd/CNT katalizörün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu bulundu. Daha sonra yapılan kronoamperometrik ölçümler sonucunda CoPd/CNT modifiye GCE kararlılığının oldukça iyi olduğu gözlemlendi. Son olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonunun kinetiğinin incelenmesi amacıyla yapılan EIS çalışmaları sonucu elde edilen Nyquist eğrileri incelendiğinde direnç değerinin CoPd/CNT modifiye GCE için en düşük olduğu bulundu. Bu sonuç, CoPd/CNT modifiye GCE üzerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonunun daha hızlı ve kolay gerçekleştiğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için CoPd/CNT modifiye GCE'nin yüksek katalitik aktivite ve kararlılığa sahip olduğu gözlemlendiğinden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmayı destekleyen Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (Proje No: 18201153) teşekkür ederiz. Ayrıca 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.



**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Adams, B. D., Ostrom, C. K. ve Chen, A., 2011, Highly active PdPt catalysts for the electrochemical reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of the Electrochemical Society*, 158 (4), B434.
- Bharti, A., Cheruvally, G. ve Muliankeezhu, S., 2017, Microwave assisted, facile synthesis of Pt/CNT catalyst for proton exchange membrane fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (16), 11622-11631.
- Caglar, A., Ulas, B., Cogenli, M. S., Yurtcan, A. B. ve Kivrak, H. J. J. o. E. C., 2019, Synthesis and characterization of Co, Zn, Mn, V modified Pd formic acid fuel cell anode catalysts, 850, 113402.
- Chowdhury, S. R., Mukherjee, P. ve kumar Bhattacharya, S., 2016, Palladium and palladium-copper alloy nano particles as superior catalyst for electrochemical oxidation of methanol for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (38), 17072-17083.
- Das, R., 2020, Artificial Photosynthesis, *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, 1-19.
- De Souza, L. L. P., Lora, E. E. S., Palacio, J. C. E., Rocha, M. H., Renó, M. L. G. ve Venturini, O. J., 2018, Comparative environmental life cycle assessment of conventional vehicles with different fuel options, plug-in hybrid and electric vehicles for a sustainable transportation system in Brazil, *Journal of cleaner production*, 203, 444-468.
- Fard, H. F., Khodaverdi, M., Pourfayaz, F. ve Ahmadi, M. H., 2020, Application of N-doped carbon nanotube-supported Pt-Ru as electrocatalyst layer in passive direct methanol fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (46), 25307-25316.
- Fukuzumi, S., Lee, Y.-M. ve Nam, W., 2021, Recent progress in production and usage of hydrogen peroxide, *Chinese Journal of Catalysis*, 42 (8), 1241-1252.
- Hosseini, M. ve Mahmoodi, R., 2017, Improvement of energy conversion efficiency and power generation in direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: The effect of Ni-M core-shell nanoparticles (M= Pt, Pd, Ru)/Multiwalled Carbon Nanotubes on the cell performance, *Journal of Power Sources*, 370, 87-97.
- Jiang, X., Xiong, Y., Wang, Y., Wang, J., Li, N., Zhou, J., Fu, G., Sun, D. ve Tang, Y., 2019, Treelike two-level Pd x Ag y nanocrystals tailored for bifunctional fuel cell electrocatalysis, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (10), 5248-5257.
- Lam, E. ve Luong, J. H., 2014, Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals, *ACS catalysis*, 4 (10), 3393-3410.
- Lasia, A., 2002, Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, In: *Modern aspects of electrochemistry*, Eds: Springer, p. 143-248.
- Liao, F., Lo, T. W. B. ve Tsang, S. C. E., 2015, Recent Developments in Palladium-Based Bimetallic Catalysts, *ChemCatChem*, 7 (14), 1998-2014.
- Lombardi, L., Tribioli, L., Cozzolino, R. ve Bella, G., 2017, Comparative environmental assessment of conventional, electric, hybrid, and fuel cell powertrains based on LCA, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 22 (12), 1989-2006.
- Mahreni, A., Khadum, A. ve Daud, W., 2011, Nanocomposite electrolyte for PEMFC Application, *Advances in Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, 263.
- Martins, R., Martins, D., Costa, L., Matencio, T., Paniago, R. ve Montoro, L., 2020, Copper hexacyanoferrate as cathode material for hydrogen peroxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (47), 25708-25718.
- Modisha, P. M., Ouma, C. N., Garidzirai, R., Wasserscheid, P. ve Bessarabov, D., 2019, The prospect of hydrogen storage using liquid organic hydrogen carriers, *Energy & Fuels*, 33 (4), 2778-2796.
- Nazir, M. S., Mahdi, A. J., Bilal, M., Sohail, H. M., Ali, N. ve Iqbal, H. M., 2019, Environmental impact and pollution-related challenges of renewable wind energy paradigm—a review, *Science of the Total Environment*, 683, 436-444.

- Nguyen, B., Kuperman, N., Goncher, G. ve Solanki, R., 2020, Membraneless H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fuel Cells Driven by Metallophthalocyanine Electrocatalysts, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 9 (6), 061009.
- Ong, B., Kamarudin, S. ve Basri, S., 2017, Direct liquid fuel cells: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (15), 10142-10157.
- Pan, Y., 2019, Theoretical discovery of high capacity hydrogen storage metal tetrahydrides, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (33), 18153-18158.
- Poux, T., Bonnefont, A., Ryabova, A., Kéranguéven, G., Tsirlina, G. ve Savinova, E., 2014, Electrocatalysis of hydrogen peroxide reactions on perovskite oxides: experiment versus kinetic modeling, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (27), 13595-13600.
- Sharma, S. ve Ghoshal, S. K., 2015, Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1151-1158.
- Staffell, I., Scamman, D., Abad, A. V., Balcombe, P., Dodds, P. E., Ekins, P., Shah, N. ve Ward, K. R., 2019, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy & Environmental Science*, 12 (2), 463-491.
- Sun, L., He, W., Li, S., Shi, L., Zhang, Y. ve Liu, J., 2018, The high performance mushroom-like Pd@SnO<sub>2</sub>/Ni foam electrode for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction in alkaline media, *Journal of Power Sources*, 395, 386-394.
- Sun, L., Wen, F., Shi, L. ve Li, S., 2020, Pd and CoOx decorated reduced graphene oxide self-assembled on Ni foam as Al-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> semi-fuel cells cathodes, *Journal of alloys and compounds*, 815, 152361.
- Sun, L., Wen, F., Li, S. ve Zhang, Z., 2021, High efficient rGO-modified Ni foam supported Pd nanoparticles (PRNF) composite synthesized using spontaneous reduction for hydrogen peroxide electroreduction and electrooxidation, *Journal of Power Sources*, 481, 228878.
- Tiwari, B., Noori, M. T. ve Ghangrekar, M., 2017, Carbon supported nickel-phthalocyanine/MnOx as novel cathode catalyst for microbial fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (36), 23085-23094.
- Tsang, C. H. A., Hui, K. N. ve Hui, K., 2019, Influence of Pd<sub>1</sub>Pt<sub>x</sub> alloy NPs on graphene aerogel/nickel foam as binder-free anodic electrode for electrocatalytic ethanol oxidation reaction, *Journal of Power Sources*, 413, 98-106.
- Von Colbe, J. B., Ares, J.-R., Barale, J., Baricco, M., Buckley, C., Capurso, G., Gallandat, N., Grant, D. M., Guzik, M. N. ve Jacob, I., 2019, Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (15), 7780-7808.
- Xu, H., Shang, H., Wang, C. ve Du, Y., 2021, Recent Progress of Ultrathin 2D Pd-Based Nanomaterials for Fuel Cell Electrocatalysis, *Small*, 17 (5), 2005092.
- Yamada, Y., Fukunishi, Y., Yamazaki, S.-i. ve Fukuzumi, S., 2010, Hydrogen peroxide as sustainable fuel: electrocatalysts for production with a solar cell and decomposition with a fuel cell, *Chemical Communications*, 46 (39), 7334-7336.
- Yamada, Y., Yoneda, M. ve Fukuzumi, S., 2015, High and robust performance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fuel cells in the presence of scandium ion, *Energy & Environmental Science*, 8 (6), 1698-1701.
- Zakaria, Z., Awang Mat, Z., Abu Hassan, S. H. ve Boon Kar, Y., 2020, A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature, *International Journal of Energy Research*, 44 (2), 594-611.
- Zhang, D., Wang, G., Yuan, Y., Li, Y., Jiang, S., Wang, Y., Ye, K., Cao, D., Yan, P. ve Cheng, K., 2016, Three-dimensional functionalized graphene networks modified Ni foam based gold electrode for sodium borohydride electrooxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (27), 11593-11598.



## SODYUM BOR HİDRÜRÜN HİDROLİZİNDE KARBON NANOTÜP DESTEKLİ Co-Cr-B KATALİZÖRÜN KULLANILMASI

<sup>1</sup>Orhan BAYTAR , <sup>2</sup>Selman AĞRAK , <sup>3</sup>Halil DEMİR , <sup>4</sup>Ömer ŞAHİN

Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, TÜRKİYE

<sup>1</sup>orhanbaytar@siirt.edu.tr, <sup>2</sup>namles-@hotmail.com, <sup>3</sup>halildemir@siirt.edu.tr, <sup>4</sup>omersahin@siirt.edu.tr

(Geliş/Received: 05.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 31.10.2021)

**ÖZ:** Artan teknoloji ile birlikte hem enerji ihtiyacı artmakta hem de mevcut fosil yakıtların miktarı gün geçtikçe azalmaktadır. Fosil yakıtların azalması ve enerji ihtiyacının artması araştırmacıları yenilenebilir enerji kaynakları için araştırmaya yönlendirmiştir. Hidrojen enerjisi bu yenilenebilir enerji kaynaklardan bir tanesidir. Sodyum borhidrür(NaBH<sub>4</sub>) hidrojen taşıyıcısıdır. Sodyum borhidrür hidrolizinde açığa çıkan hidrojenin yarısının sudan gelmesi büyük bir avantajdır. Bu çalışmada, NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılmak üzere karbon nanotüp destekli(KNT) Co-Cr-B katalizörü sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu SEM, EDX, XRD ve BET ile gerçekleştirilmiştir. NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde NaOH konsantrasyonu, NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Desteksiz Co-Cr-B katalizörün hidrojen üretim hızı 3560 ml.g<sup>-1</sup>.dk<sup>-1</sup>. iken KNT destekli Co-Cr-B katalizörün hidrojen üretim hızı 6600 ml.g<sup>-1</sup>.dk<sup>-1</sup>. olarak belirlenmiştir. NaBH<sub>4</sub> hidroliz aktivasyon enerjisi ve kinetiği tespit edilmiş ve sırasıyla 55,88 kJ/mol ve 0,2 olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sodyum borhidrür, Hidroliz, KNT, Co-Cr-B katalizör

### Use of Carbon Nanotube Supported Co-Cr-B Catalyst in the Hydrolysis of Sodium Borohydride

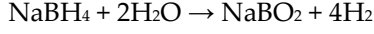
**ABSTRACT:** With the increasing technology, the need for energy increases and the amount of fossil fuels available decreases over time. The decrease in fossil fuels and the increase in energy needs have prompted researchers to find new sources for renewable energy sources. Hydrogen energy is one of these renewable energy sources. Sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) is a good source and carrier of hydrogen. Half of the hydrogen released in the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> comes from water, which is a great advantage. In this study, carbon nanotube(CNT) supported Co-Cr-B catalyst was synthesized to be used in NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. The characterization of the synthesized catalyst was carried out with SEM, EDX, XRD and BET. The effects of parameters such as NaOH concentration, NaBH<sub>4</sub> concentration, amount of catalyst and temperature on NaBH<sub>4</sub> hydrolysis were investigated. While the hydrogen production rate of the unsupported Co-Cr-B catalyst was 3560 ml.g<sup>-1</sup>.dk<sup>-1</sup>, the hydrogen production rate of the CNT supported Co-Cr-B catalyst was determined as 6600 ml.g<sup>-1</sup>.dk<sup>-1</sup>. The kinetic order of hydrolysis and activation energy of NaBH<sub>4</sub> were found as 0.2 and 55.88 kJ/mol, respectively.

**Keywords:** Sodium borohydride, Hydrolysis, CNT, Co-Cr-B catalyst

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Mobil teknoloji çağında, küresel enerji talebi, yüksek enerji maliyetleri ve çevre sorunlarıyla bağlantılı artan kirlilik nedeniyle fosil yakıt rezervlerinin tüketimini sınırlamak için temiz enerji üretimine olan talebi arttırmaktadır. Hidrojen, doğada bolca bulunan çekici, temiz, yüksek verimli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır(Demirci ve Miele, 2014). Hidrojen bu nedenden dolayı, CO<sub>2</sub> emisyonlu fosil yakıtların yerini alabilir ve artan küresel enerji talebine karşılayabilmektedir. Çoğunlukla otomotiv alanında olmak üzere,

gelecekte en umut verici enerji olarak kabul edilmektedir(Deonikar ve diğ., 2020). Pek çok şirket önümüzdeki günlerde hidrojenle çalışan araçları piyasaya süreceklerdir. Bununla birlikte, güvenliğin ve hidrojenin üretken kullanımının daha fazla ilerlemesi hala gereklidir ve hidrojen depolaması bu amaca ulaşmak için hayati bir rol oynar(Modisha ve diğ., 2019). Tüm hidrojen depolama malzemeleri arasında,  $\text{NaBH}_4$  aşağıdaki avantajlarından dolayı büyük ilgi görmüştür: i) % 10,8'lik büyük teorik hidrojen depolama kapasitesi, ii) kararlılık, iii) depolanabilirlik, iv) hafif reaksiyon koşulları ve çevre dostu ürünlerin açığa çıkması, v) kendiliğinden ve ekzotermik süreç, vi) küçük hacimli ve hafif olmasıdır.  $\text{NaBH}_4$  hidrolizi denklem 1 de verilmiştir(Lee ve diğ.,2019).



Katalizör,  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrolizinde önemli bir rol oynamaktadır. Ru(Huang ve diğ., 2012), Pt(Bai ve diğ., 2006), Pd (Guella ve diğ., 2006), Rh(Larichev ve diğ., 2010) destekli katalizörler gibi pahalı asal metaller daha önce olduğu gibi çoğunlukla  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrolizi için uygulanmaktadır. Ancak, asil metallerin yüksek maliyetli ve yetersiz bulunabilirliği göz önüne alındığında, Ni, Co, Fe gibi metal katalizörlere çok fazla odaklanılmıştır(Eckenhoff ve diğ., 2018). Farklı geçiş metalleri türleri arasında, Co ve bunlara karşılık gelen bileşikler, asil metalinkilerle karşılaştırılabilen üstün katalitik aktiviteleri nedeniyle geniş çapta incelenmiştir(İzgi ve diğ., 2020).  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde; Co-Cu-B/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Baytar ve diğ., 2019), Co-Cr-B/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (İzgi ve diğ., 2019), activated carbon-supported Co-Cr-B(Baytar, 2019), Ni-B(Ekinci ve diğ., 2020) ve Co-La-Mo-B(Ekinci, 2020) katalizörleri kullanılmıştır.

Bu çalışmada  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde kullanılmak üzere KNT destekli Co-Cr-B katalizörünün üretim parametreleri belirlenmiş ve sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde NaOH konsantrasyonu,  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir.  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinin aktivasyon enerjisi ve kinetiği belirlenmiştir.

## Materyal ve Metod (Material and method)

### Materyal (Materials)

Deneylerde kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta olup hiç bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Sodyum borhidrür( $\text{NaBH}_4$ , >%98) Merck firmasından temin edilmiştir.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Etanol( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , >%99.9) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneylerde saf su kullanılmıştır.

### Metod (Methods)

#### Karbon nanotüp destekli Co-Cr-B katalizörün sentezlenmesi (Synthesis of carbon nanotube supported Co-Cr-B catalyst)

KNT destekli Co-Cr-B katalizörü kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş ve detaylı bir şekilde aşağıda verilmiştir. Belirli miktarda KNT ve KNT'ün belli bir yüzdesi kadar(%5, %10, %15 ve %20) Co-Cr-B katalizörü için  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzlarından gerekli miktarda madde alınarak 50 ml etanolde ultrasonik ses banyosunda yarım saat karıştırıldı. Daha sonra karışım, oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı ve KNT metal karışımı, buz banyosuna bırakıldı. Gerekli miktarda  $\text{NaBH}_4$  50 ml saf suda çözüldürüldü ve azot ortamında KNT metal karışımı üzerine damla damla eklenerek KNT üzerinde Co-Cr-B indirgenmesi yapıldı. İndirgenme işlemi 0-5 °C aralığında gerçekleştirildi. Sentezlenen katalizör süzülüp saf su ve etanol ile yıkanarak  $\text{N}_2$  ortamında 80 °C de 6 saat kurutuldu. Elde edilen katalizör kapalı bir kapta hidroliz deneyleri için saklandı.

#### Katalizörün aktivitesinin belirlenmesi (Determination of the activity of the catalyst)

KNT destekli Co-Cr-B katalizörü sodyum borhidrür hidrolizinde, 30 °C de % 2,5  $\text{NaBH}_4$ 'lik 10 ml çözelti ve 50 mg katalizör ile farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak en iyi NaOH konsantrasyonu

UKMK2020: 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi'nde sunulan bildirimler arasından seçilmiştir.

(10-12 Haziran 2021 Konya, TÜRKİYE)

belirlendi. Sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizörlerin etkisini belirlenecek olan deneysel çalışmalarda aşağıda verilen parametreler incelendi.

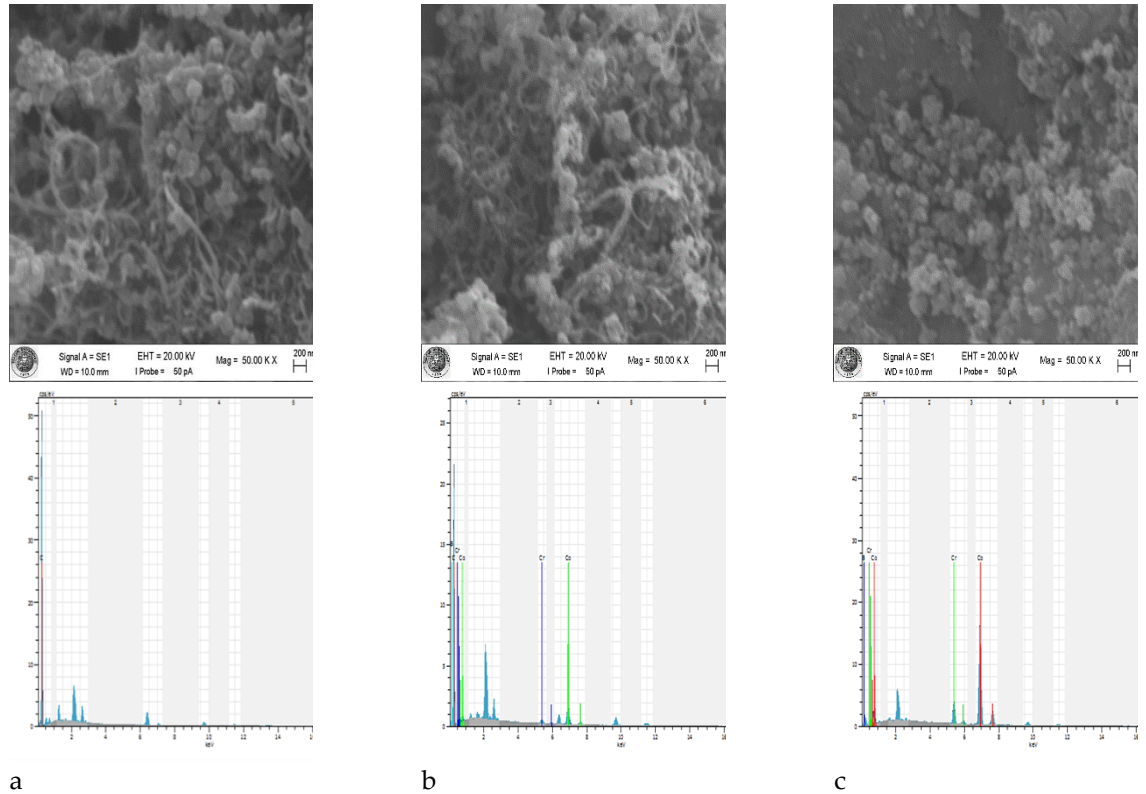
1. KNT/Co-Cr-B oranı(%5, %10, %15, %20)
2. NaOH konsantrasyonu (%0, %2, %5, %7,5, %10, %15),
3. NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu (%2.5, %5, %7, %10),
4. Katalizör miktarı (25, 50, 75, 100 mg)
5. Çözelti ortamı sıcaklığı (20, 30, 40, 50, 60 °C)

## BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSIONS)

### Katalizör karakterizasyonu (Catalyst characterization)

#### SEM

Destek malzemesi olarak kullanılan KNT, KNT destekli Co-Cr-B katalizörü(%15 Co-Cr-B yüklenmiş) ve Co-Cr-B katalizörün SEM ve EDX sonuçları Şekil 1’de verilmiştir.



**Şekil 1.** SEM ve EDX Sonuçları; a-) KNT; b-) KNT destekli Co-Cr-B katalizörü; c-) Co-Cr-B katalizörü

*Figure 1. SEM and EDX Results; a-) CNT; b-) CNT supported Co-Cr-B catalyst; c-) Co-Cr-B catalyst*

Yapılan SEM analizleri ile KNT ve KNT destekli Co-Cr-B katalizörün sentezlendiği şekil 1’de gözlemlenmektedir. Ayrıca, EDX analizleri ile KNT’lerde bulunan elementlerde araştırılmıştır. KNT’lerin yapısında sadece karbon elementi tespit edilmiştir. KNT destekli Co-Cr-B katalizörün yapısında beklenildiği üzere C, Co, Cr ve B elementleri gözlemlenirken; Co-Cr-B de ise Co, Cr ve B gözlemlenmiştir.

## BET

Destek malzemesi olarak kullanılan KNT, KNT destekli Co-Cr-B katalizörü(%15 Co-Cr-B yüklenmiş) ve Co-Cr-B katalizörün BET yüzey alanları Çizelge 1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.** BET yüzey alanları sonuçları

*Table 1. BET surface areas results*

Madde	BET Yüzey alanı(m <sup>2</sup> /g)
KNT	137,5
KNT destekli Co-Cr-B	148,6
Co-Cr-B katalizörü	37,8

Çizelge 1’den Co-Cr-B katalizörün yüzey alanı KNT destekli katalizörlere göre daha küçük olduğu görülmektedir. Buda aktif olan metal yüzeyinin yüzey alanının arttığı ve dolayısıyla aktivitesinin artmasına neden olmaktadır ki bu da çalışmanın asıl amacına en önemli desteği vermektedir.

## XRD

Destek malzemesi olarak kullanılan KNT, KNT destekli Co-Cr-B katalizörü(%15 Co-Cr-B yüklenmiş) ve Co-Cr-B katalizörlerin yapıları XRD ile belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 2’de verilmiştir.

Şekil 2’den görüldüğü gibi  $2\theta=31$  deki pik ise Cr-B varlığını göstermektedir. Hemmati ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada aynı sonuçları bulmuşlar(Hemmati ve diğ., 2013).

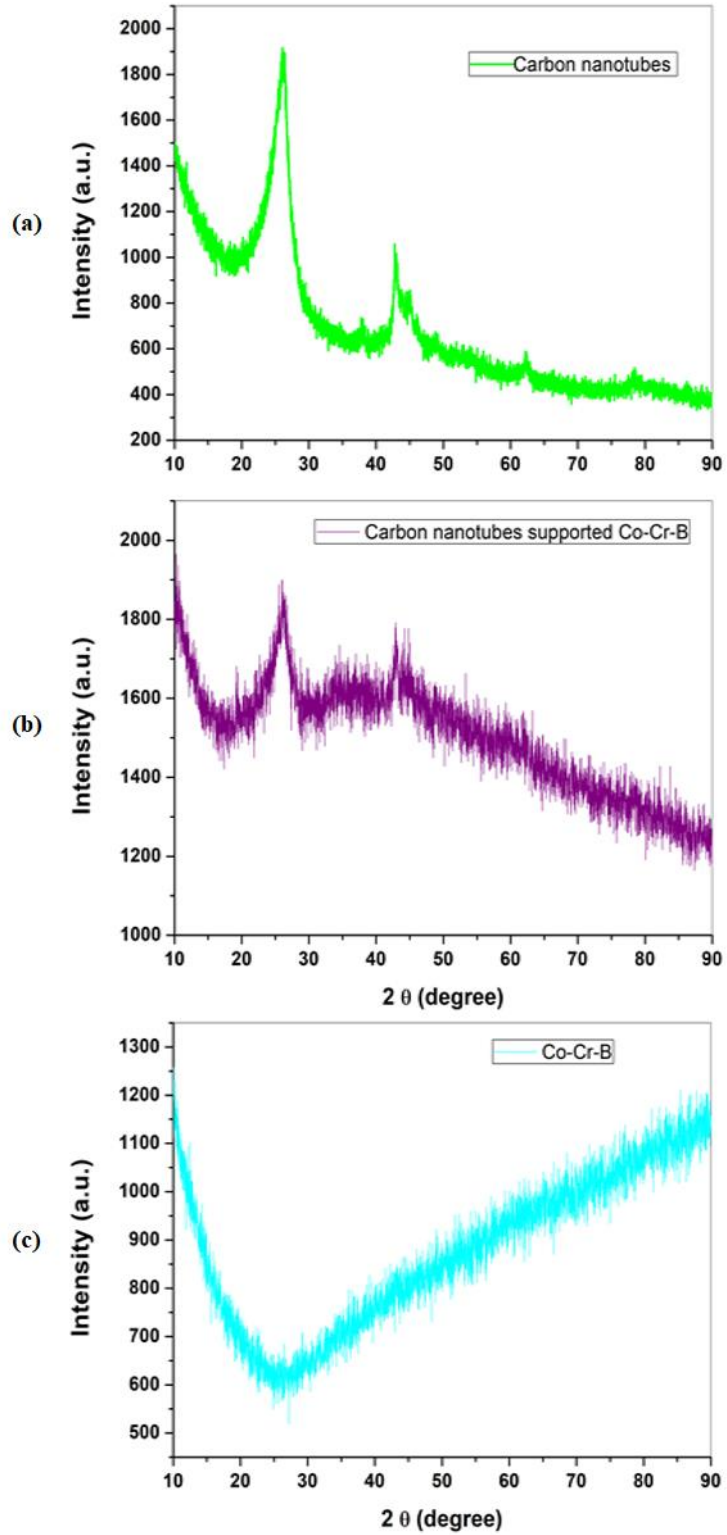
Şekil 2’den görüldüğü gibi  $2\theta=25$  deki pik KNT varlığını göstermektedir. Huang ve arkadaşları da KNT’ün XRD analizlerinde aynı sonucu bulmuşlar(Huang ve diğ., 2008).

Şekil 2’den görüldüğü gibi Co-Cr-B katalizörün XRD sonucunda herhangi bir pik olmadığı ve sentezlenen Co-Cr-B katalizörün amorf yapıda olduğu görülmektedir. Fernandes ve arkadaşları sentezledikleri Co-Cr-B katalizörün XRD sonucun da aynı sonuçları elde etmişler(Fernandes ve diğ., 2009).

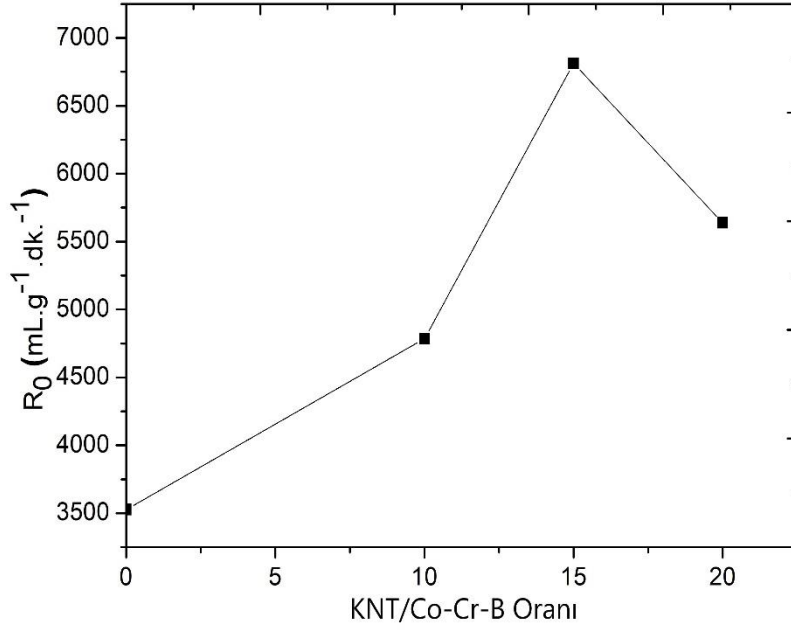
### Sodyum Borhidrür Hidrolizi (Sodium Borohydride Hydrolysis)

#### Karbon nanotüp/metal oranı etkisi (Effect of carbon nanotube/metal ratio)

KNT/Co-Cr-B katalizör oranı(%5-20 Co-Cr-B yüklenmiş) etkisi; 10 ml çözelti %2,5 NaBH<sub>4</sub>+%2 NaOH, 30 °C sıcaklıkta ve 50 mg katalizör varlığında incelenmiştir. Hidrojen hızının % Co-Cr-B ile değişimi Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 2. XRD görüntüleri a) KNT, b) KNT-Co-Cr-B, c) Co-Cr-B  
Figure 2. XRD images a) CNT, b) CNT-Co-Cr-B, c) Co-Cr-B



**Şekil 3.**Farklı mol fraksiyonları için hidrojen hacminin sıcaklık ile değişimi.

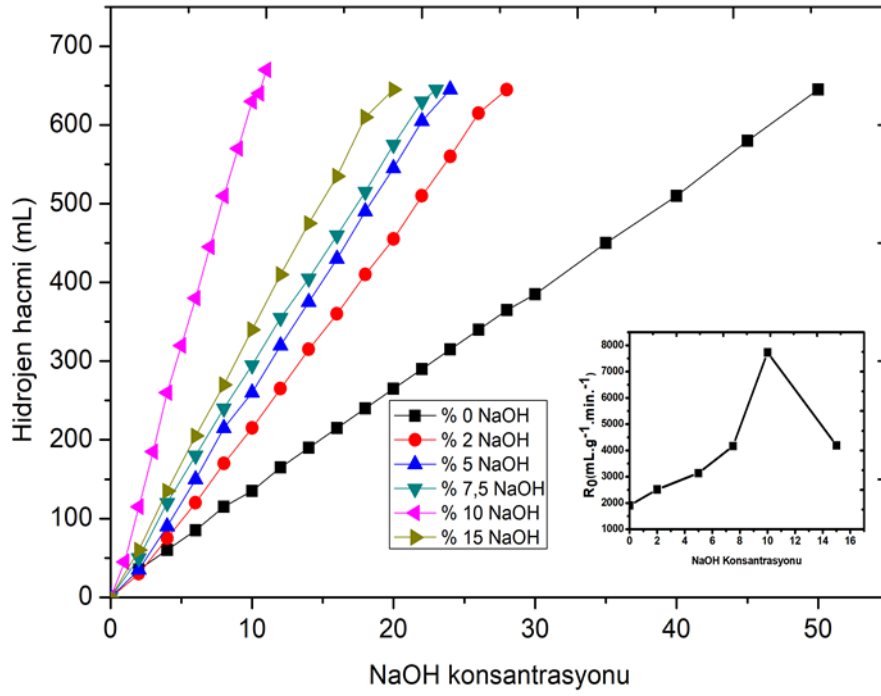
*Figure 3. Variation of hydrogen volume with temperature for different mole fractions.*

Şekil 3'ten NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde desteksiz üretilen Co-Cr-B katalizörün hidrojen üretim hızının 3560 mlg<sup>-1</sup>.dk.<sup>-1</sup> iken %15 Co-Cr-B yüklenmiş KNT katalizörün hidrojen üretim hızının ise 6600 mlg<sup>-1</sup>.dk.<sup>-1</sup> olduğu görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni aktif olan Co-Cr-B katalizörünün destekli KNT ile yüzey alanının artması ve KNT yüzeyinde aktif bölgelerin artmasıdır. Baydaroğlu ve arkadaşları NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanmak için ürettikleri karbon siyahı destekli CoB katalizörün hidrojen üretim hızının 21540 mlg<sup>-1</sup>.dk.<sup>-1</sup> ve desteksiz CoB katalizörün ise 5670 mlg<sup>-1</sup>.dk.<sup>-1</sup> olduğunu bulmuşlardır (Baydaroğlu ve diğ.,). Şekil 3'ten KNT/Co-Cr-B yüzdesinin %5'ten %15'e artarken hidrojen üretim hızının arttığı ve %15 de maksimum değere vardığından sonra hidrojen üretim hızının azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni Co-Cr-B miktarı arttıkça KNT yüzeyinde ve gözeneklerde çok tabakalı katalizör katmanları olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir deyişle, KNT yüzeyinde Co-Cr-B tabakaları üst üste geldiği düşünülmektedir.

#### NaOH Etkisi (NaOH Effect)

Sodyum borhidrür çözeltileri kendi pH değerlerinde kararlı olmayıp kendiliğinden yavaş yavaş bozunma eğilimindedirler. Sodyum borhidrür çözeltilerini kararlı hale getirmek için çözeltinin pH'nı yüksek tutulması için çözelti ortamına NaOH ilave edilmiştir. Çözelti ortamındaki NaOH konsantrasyonu %0 - %15 arasında değiştirilerek NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde en etkin konsantrasyon belirlenmiştir. Sodyum borhidrür hidrolizinde elde edilen sonuçlar Şekil 4'de verilmiş olup bu grup çalışmada 30 °C derecede 10 ml çözelti ve %2,5 NaBH<sub>4</sub> içeren çözeltiye 50 mg katalizör konularak elde edilen H<sub>2</sub> hacminin zamanla değişimi belirlenmiştir. Aynı şekil üzerinde NaOH konsantrasyonu H<sub>2</sub> başlangıç üretim hızına karşı değişim grafiği verilmiştir





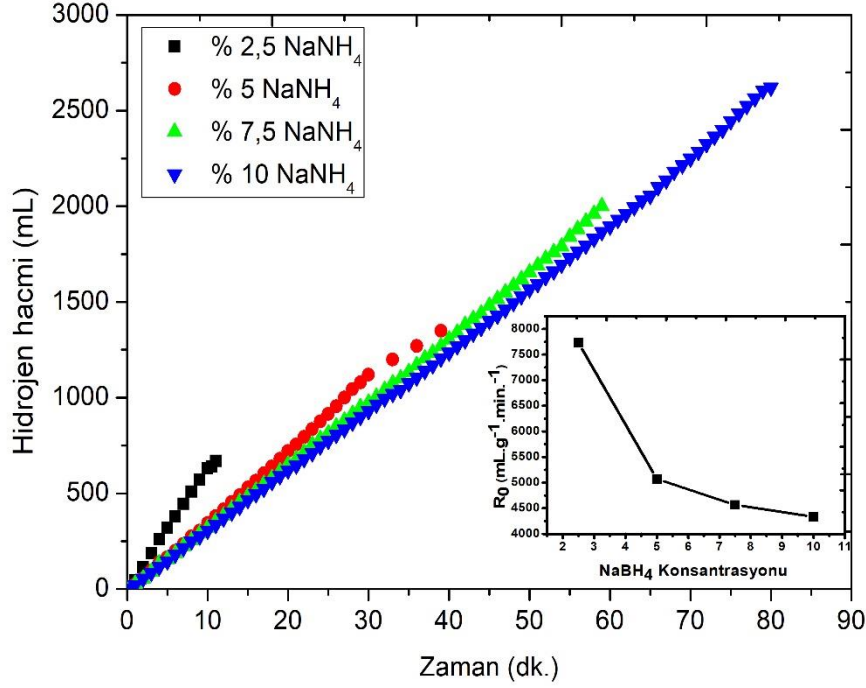
Şekil 4. Farklı NaOH konsantrasyonları için hidrojen hacminin zamanla değişim grafiği

Figure 4. Time graph of hydrogen volume for different NaOH concentrations

Şekil 4’de görüldüğü gibi NaOH konsantrasyonu %0 den % 10 ye artmasıyla H<sub>2</sub> üretim hızında artış olurken NaOH konsantrasyonu %10 den fazla olduğunda ise H<sub>2</sub> üretim hızının azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni çözelti ortamında fazla miktarda bulunan NaOH’ın NaBH<sub>4</sub> hidrolizine yan ürünün olan NaBO<sub>2</sub> sudaki çözünürlüğünü azaltmaktadır. Dolayısıyla çözeltideki NaBO<sub>2</sub> çökecek ve katalizörün aktif bölgelerini bloke ederek H<sub>2</sub> üretim hızını azaltacaktır (Baytar, 2018).

#### NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu etkisi (Effect of NaBH<sub>4</sub> concentration)

Sodyum borhidrür hidrolizinde hidrojen elde edilirken en önemli parametrelerden bir tanesinde çözelti ortamında sodyum konsantrasyonu arttıkça katalizörlerin aktifliğinin davranışdır. Bu amaçla 10 ml çözelti de 0,25–100 mg aralığında NaBH<sub>4</sub> çözeltileri hazırlanarak 50 mg KNT destekli Co-Cr-B katalizör , %10 NaOH ve 30 °C derece sıcaklık varlığında elde edilen hidrojen hacimleri zamanla değişimi Şekil 5’te verilmiştir. Aynı şekil üzerinde farklı sodyum borhidrür konsantrasyonuna karşı hidrojen başlangıç üretim grafiğide verilmiştir.



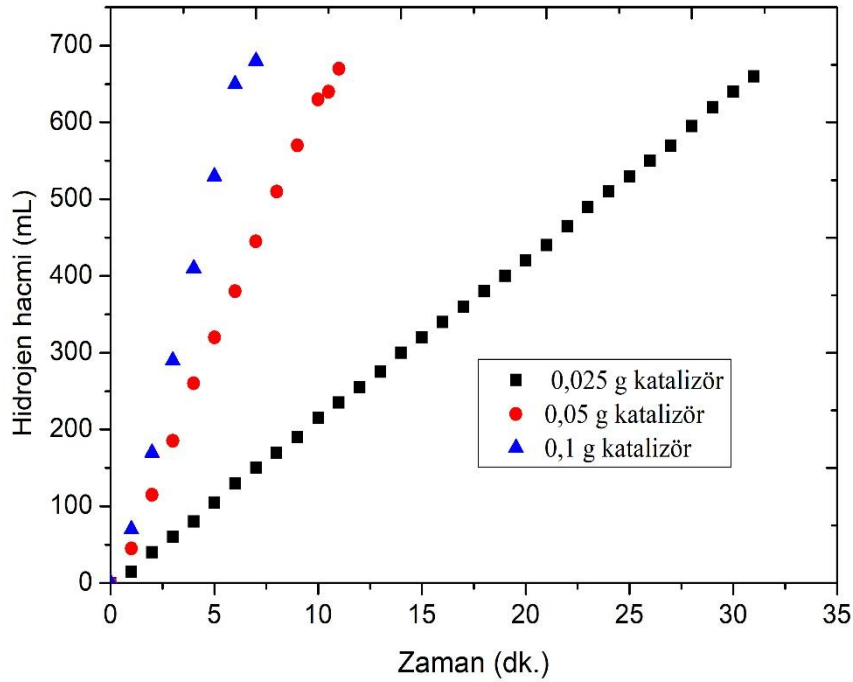
Şekil 5. Farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonları için zamanla hidrojen hacminin değişim grafiği

Figure 5. Graph of change of hydrogen volume over time for different NaBH<sub>4</sub> concentrations

Şekil 5'te görüldüğü gibi NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu arttıkça H<sub>2</sub> başlangıç üretim hızı azalmaktadır. Özellikle NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu % 0,25 olduğunda H<sub>2</sub> üretim hızında çok ciddi bir azalma söz konusudur. Bu durumun muhtemel nedeni NaBH<sub>4</sub> ve NaBH<sub>4</sub>'ün hidrolizindeki yan ürün olan NaBO<sub>2</sub>'ün sudaki çözünürlüklerinin sınırlı olmasıdır. Bu durumun bir diğer nedeni ise çözelti ortamında bulunan NaBH<sub>4</sub> 'ün ve NaBO<sub>2</sub> konsantrasyonunun yüksek olması sonucu çözelti viskozitesinin artması buda çözelti ortamında bulunan NaBH<sub>4</sub> katalizör yüzeyine olan kütle transferini yavaşlatmaktadır.

#### Katalizör miktarı etkisi (Effect of amount of catalyst)

Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan en önemli etken olan katalizör miktarını belirlemek için, kullanılan katalizör miktardan farklı KNT destekli Co-Cr-B katalizörlerinin 30 °C derecede 10 ml çözelti de %2,5 NaBH<sub>4</sub>, %10 NaOH ortamında 0,025, 0,050 ve 0,1 g katalizör miktarlarının elde edilen hidrojen hacmi ile değişim grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Aynı grafik üzerinde hidrojen başlangıç üretim hızının katalizör miktarı değişimiyle aynı şekil üzerinde verilmiştir.



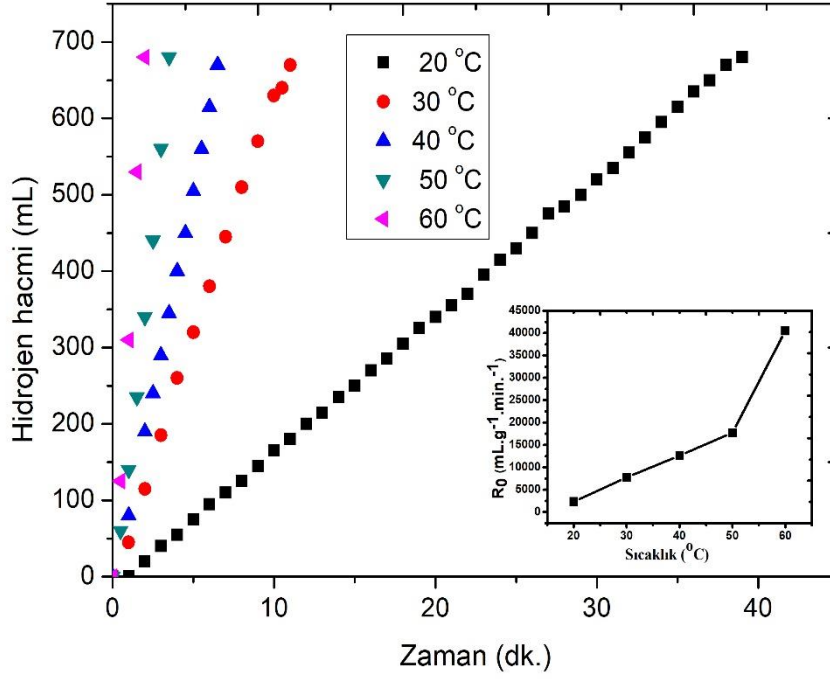
**Şekil 6.** Farklı katalizör miktarlarının zamanla elde edilen hidrojen hacmi değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızının katalizör miktarı değişimi

*Figure 6. The change of hydrogen volume obtained by different catalyst amounts over time and the change of catalyst amount of hydrogen initial production rate*

Şekil 6'da görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça H<sub>2</sub> başlangıç üretim hızında artmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni katalizör miktarının artmasıyla birlikte katalitik yüzeylerin artmasıdır. Bu sonuçla sodyum borhidrür hidrolizinin katalizörün kontrollü olduğunu göstermektedir.

#### Sıcaklığın etkisi (Effect of temperature)

Sodyum bor hidrür hidrolizinde sıcaklık etkisi 20, 30, 40, 50 ve 60 °C derece sıcaklıklarda, 10 ml çözelti %2,5 NaBH<sub>4</sub>, %10 NaOH ve 50 mg katalizör varlığında incelenmiştir. Farklı sıcaklık zaman ile elde edilen H<sub>2</sub> hacminin değişimi Şekil 7'de verilmiştir. Aynı şekil üzerinde H<sub>2</sub> başlangıç üretim hızının sıcaklık ile değişim grafiğide verilmiştir.



**Şekil 7.** Farklı sıcaklık da zaman ile elde edilen H<sub>2</sub> hacmin değişimi ve H<sub>2</sub> başlangıç üretim hızının sıcaklık ile değişimi

*Figure 7.* Change of H<sub>2</sub> volume obtained with time at different temperatures and variation of H<sub>2</sub> initial production rate with temperature

Şekilde görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça sodyum bor hidrür hidrolizinde elde edilen H<sub>2</sub> hacminde ciddi bir artış olmaktadır. Şekil 7’de görüldüğü gibi 0,25 mg NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde 20 °C de 5.dk da 75 ml elde edilirken 40 °C de 505 ml H<sub>2</sub> gazı elde edilmiş ve 60 °C de ise 2.dk ‘da reaksiyon tamamen gerçekleşmektedir. Sonuç olarak sıcaklığın artması sonucu reaksiyon süresini ciddi anlamda kısaltmaktadır.

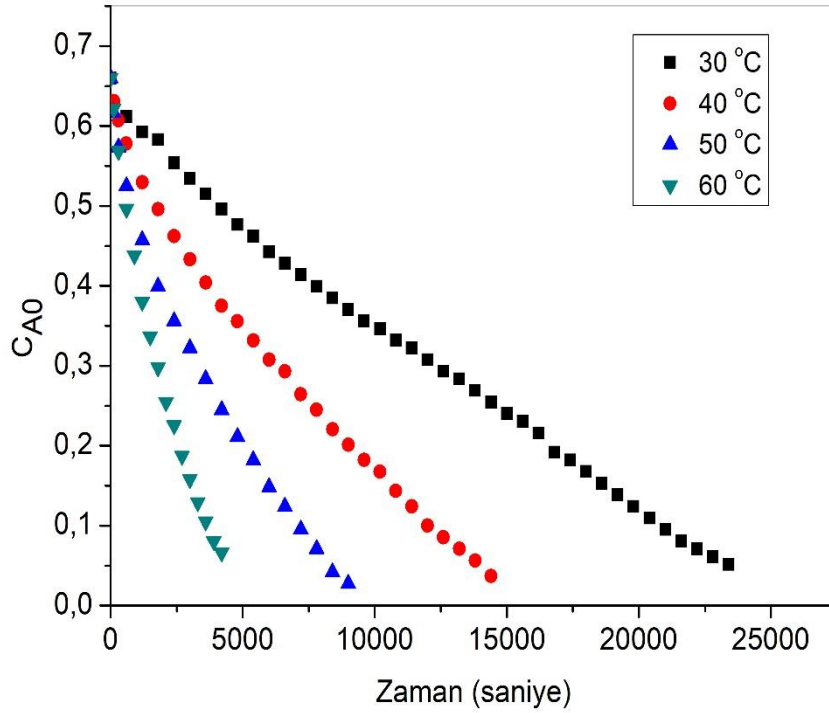
Farklı sıcaklıklarda herhangi bir reaksiyonun yürüyüşünü ölçülmesindeki en temel sebeplerden bir tanesi de reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin belirlenmesidir. Bu nedenle öncelikle farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerini belirlemek üzere n. derecede bir reaksiyon baz alınmış olup bu reaksiyona ait reaksiyon hız sabiti aşağıda verilen eşitlikle belirlenmiştir.

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A_0}^{n-1}} \right) = kt \quad 1$$

Eşitlik 1 düzenlenirse Eşitlik 2 elde edilir.

$$\frac{1}{c_A^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{c_{A_0}^{n-1}} \quad 2$$

Eşitlik 2’ye göre  $\frac{1}{c_A^{n-1}}$  karşın t grafiğinde eğimden reaksiyon hız sabiti k farklı sıcaklıklar için bulunur. Fakat bu eşitlik uygulanırken n değerleri o şekilde seçilir ki regresyon katsayısı 1’e yakın olana kadar değiştirilir. En uygun n değeri belirlendikten sonra elde edilen eğrinin eğiminden k bulunur.



Şekil 8. Farklı sıcaklıklarda zamanla oluşan CA<sub>0</sub> konsantrasyonu

Figure 8. CA<sub>0</sub> concentration over time at different temperatures.

Şekil 8’de görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda seçilen n değeri uyumlu olup hepsi doğrusaldır. Yukarıdaki prosedür dahilinde en uygun hız derecesi 0.2 olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda bulunan hız sabitleri Çizelge 2’de verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda bulunan bu hız sabitleri aşağıda verilen arhenius eşitliği ile aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

Çizelge 2. Kinetik parametreleri

Table 2. Kinetic parameters

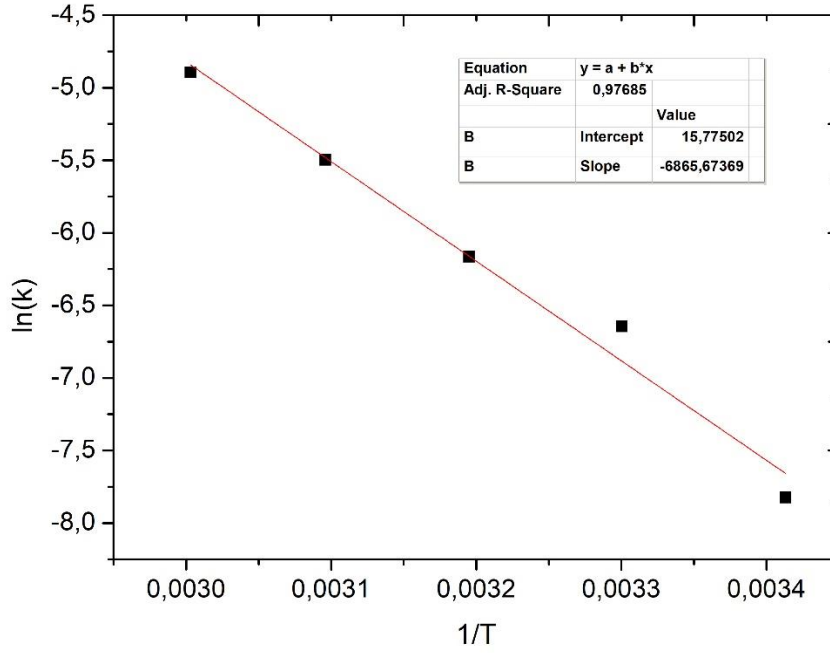
Sıcaklık(T)	k	n	E
20	0,0004	0,2	55886,8
30	0,0013		
40	0,0021		
50	0,0041		
60	0,0075		

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad 3$$

Eşitlik lineerleştirildiğinde Eşitlik 4 elde edilir.

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad 4$$

Eşitlik 4’e göre  $\ln(k)-1/T$  grafiği(Şekil 9) çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden NaBH<sub>4</sub>’ün KNT destekli Co-Cr-B katalizörü varlığındaki hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin 55,88 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Bu değer çok düşük bir değer olup katalizörün aktivitesinin çok yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 9. Arrhenius grafiği

(Figure 9. Arrhenius graph)

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrolizinde kullanılmak için KNT destekli Co-Cr-B katalizörü hazırlanmıştır. Sentezlenen KNT destekli Co-Cr-B katalizörün hidrojen üretim hızı  $6600 \text{ mlg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$  iken desteksiz Co-Cr-B katalizörün hidrojen üretim hızı ise  $3560 \text{ mlg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$  olduğu tespit edilmiştir. Co-Cr-B katalizörünün KNT yüzeyine tutulmasıyla aktivitesinin yaklaşık olarak 2 kat arttığı belirlenmiştir. KNT destekli Co-Cr-B katalizörün  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde kullanılmasında; KNT/Co-Cr-B oranı, NaOH konsantrasyonu,  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. %15 Co-Cr-B yüklenmiş katalizörün hidrojen üretim hızının daha iyi olduğu belirlenmiştir. Hidrojen üretim hızının NaOH konsantrasyonunun %10 olduğunda en iyi olduğu tespit edilmiştir. Artan  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu ile hidrojen üretim hızının azalırken artan katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızının arttığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklık ile hidrojen üretim hızının çok ciddi şekilde arttığı belirlenmiştir.  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinin KNT destekli Co-Cr-B katalizör varlığında bozunma kinetiğinin 0.2 olduğu ve aktivasyon enerjisinin ise  $55,88 \text{ kJ/mol}$  olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre KNT destekli Co-Cr-B katalizörü  $\text{NaBH}_4$ 'ün PEMFC mobil sistemlerinde kullanılabilir olacaktır.

## TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Siirt Üniversitesi Bilim Araştırma Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. (Proje numarası. 2017-SİÜFEB-27).

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

Bai, Y., Wu, C., Wu, F., Yi, B., 2006, "Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from  $\text{NaBH}_4$  solution", *Materials Letters*, Vol. 60(17-18), pp. 2236-2239.

- Baytar, O., İzgi, M.S., Horoz, S., Şahin, Ö., Nar, S., 2019, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Co-Cu-B (Co-Cu-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) catalyst for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) solutions", *Dig J Nanomater Biostruct*, Vol.14(3), pp. 673-681.
- Baytar, O., 2018, "Investigation of high-activity activated carbon-supported Co-Cr-B catalyst in the generation of hydrogen from hydrolysis of sodium borohydride", *Acta Chimica Slovenica*, Vol. 65(2), pp. 407-415.
- Baydaroglu, F., Özdemir, E., Hasimoglu, A., 2014, "An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co-B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.39(3), pp:1516-1522.
- Demirci, U.B., Miele, P., 2014, "Cobalt-based catalysts for the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.16(15), pp. 6872-6885.
- Deonikar, V.G., Rathod, P. V., Pornea, A.M., Puguan, J.M.C., Park, K., Kima, H., 2020, "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a Cu and Mo promoted Co catalyst", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.86, pp. 167-177.
- Eckenhoff, W.T., 2018, "Molecular catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for hydrogen generation in artificial photosynthetic systems", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 373, pp. 295-316.
- Ekinci, A., Cengiz, E., Kuncan, M., Şahin, Ö., 2020, "Hydrolysis of sodium borohydride solutions both in the presence of Ni-B catalyst and in the case of microwave application", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45(60), pp. 34749-34760.
- Ekinci, A., 2020, "Hydrogen Generation by Hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> with Efficient Co-La-Mo-B Catalyst for PEM Fuel Cells", *Kinetics and Catalysis*, Vol.61(4), pp. 589-594.
- Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., 2009, "Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH<sub>4</sub> solution with Cr-promoted Co-B amorphous catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.92, pp.68-74.
- Guella, G. C., Patton, Z.B., Miotello, A., 2006, "New insights on the mechanism of palladium-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride from <sup>11</sup>B NMR measurements", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.110(34), pp. 17024-17033.
- Hemmati, J.C., Ocelík R.V., De Hosson, J.Th.M., 2013, "Electron microscopy characterization of Ni-Cr-B-Si-C laser deposited coatings", *Microsc Microanal.*, Vol. 19(1), pp. 120-131.
- Huang, Y.H., Su, C.C., Wang, S.L., Lu, M.C., 2012, "Development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier-Ru composite catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> hydrolysis", *Energy*, Vol.46(1), pp. 242-247.
- Huang, Y., Wang, Y., Zhao, R., Shen, P.K., Wei, Z., 2008, "Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co-B catalysts", *international journal of hydrogen energy*, Vol.33, pp.7110-7115.
- İzgi, M.S., Baytar, O., Şahin, Ö., Kazıcı H.Ç., 2020, "CeO<sub>2</sub> supported multimetallic nano materials as an efficient catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.45(60), pp. 34857-34866.
- İzgi, M.S., Baytar, O., Şahin, Ö., Horoz S., 2019, "Studies on catalytic behavior of Co-Cr-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in hydrogen generation by hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol.14(4), pp.1005-1012.
- Lee, J., Shin, H., Choi, S. K., Lee, J., Choi, J.Y., Yu, H.K., 2019, "Carbon layer supported nickel catalyst for sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) dehydrogenation", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.44(5), pp. 2943-2950.
- Larichev, Y.V., Netskina, O.V., Komova, O.V., Simagina, V.I., 2010, "Comparative XPS study of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/TiO<sub>2</sub> as catalysts for NaBH<sub>4</sub> hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35(13), pp. 6501-6507.
- Modisha, M.P., Ouma, N.M.C., Garidzirai, R., Wasserscheid, P., Bessarabov, D., 2019, "The prospect of hydrogen storage using liquid organic hydrogen carriers", *Energy & fuels*, Vol. 33(4), pp. 2778-2796.



## GÖRÜNÜR IŞIK İLE UYARILABİLEN Ppy/ZnO@Fe KOMPOZİTİNİN FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN OPTİMİZASYONU

Bircan HASPULAT TAYMAZ

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya,  
TÜRKİYE  
[bhaspulat@ktun.edu.tr](mailto:bhaspulat@ktun.edu.tr)

(Geliş/Received: 06.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 31.10.2021)

**ÖZ:** Günümüzde endüstrileşmenin artması beraberinde pek çok çevre problemini getirmiştir. Tekstil endüstrisi başta olmak üzere, kağıt, deri ve kozmetik sektörlerinde kullanılan sentetik organik boyar maddelerin alıcı ortam olan sulara deşarjı çevreyi ciddi anlamda tehdit etmektedir. Bu nedenle, bu sektörlerden gelen ve sentetik boyar madde içeren atık suların çevreye salınmadan önce muhakkak arıtılması gerekmektedir. Günümüzde boyar maddelerin alıcı ortamdan uzaklaştırılması için fotokatalitik atık su arıtımı en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu çalışmada polimerizasyon ortamında ZnO@Fe nanopartikülleri ultrasonikasyon ile dağıtılarak pirol ve amonyum peroksidisülfat varlığında kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile polipirol/ZnO@Fe (Ppy/ZnO@Fe) nanokompozitleri elde edilmiştir. Ppy/ZnO@Fe kompozitinin yapısal, morfolojik ve spektroskopik özellikleri SEM, XRD, FTIR, DSC ve UV-vis absorpsiyon yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ppy/ZnO@Fe kompozitinin fotokatalitik aktivitesi görünür ışık altında rodamin B (RdB) boyasının fotokatalitik olarak giderilmesi ile incelenmiştir. Fotokatalitik aktiviteye fotokatalizör miktarının, boya derişiminin, ışınma zamanının ve boya pH'ının etkisi deney tasarımı yöntemlerinden biri olan Taguchi yöntemi ile optimize edilmiştir. 60 dk sonunda RdB boyasının Ppy/ZnO@Fe katalizörlüğünde görünür ışık altında %99 oranında rengi giderilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Fotokataliz, Optimizasyon, İletken polimer, ZnO, Katkılama

### Optimization of Photocatalytic Activity of Visible Light Induced Ppy/ZnO@Fe Composite

**ABSTRACT:** Nowadays, the increase in industrialization has brought many environmental problems. Discharge of synthetic organic dyes used in paper, leather, and cosmetics industries, especially in the textile industry; discharge wastewaters seriously threaten the environment. For this reason, wastewater from these sectors containing synthetic organic dyes must be treated before released into the environment. Today, photocatalytic wastewater treatment is one of the most preferred methods for the removal of organic dyes from the environment. In this study, polypyrrole/ZnO@Fe (Ppy/ZnO@Fe) nanocomposites were obtained by chemical oxidative polymerization method in the presence of pyrrole and ammonium peroxydisulphate by dispersing ZnO@Fe nanoparticles by ultrasonication in the polymerization medium. Structural, morphological, and spectroscopic properties of Ppy/ZnO@Fe composite were elucidated by SEM, XRD, FTIR, DSC and UV-vis absorption methods. Photocatalytic activity of Ppy/ZnO@Fe composite was investigated by photocatalytic removal of rhodamine B (RdB) dye under visible light. Photocatalytic activity of Ppy/ZnO@Fe composite was investigated by photocatalytic removal of rhodamine B (RdB) dye under visible light. The effect of the amount of photocatalyst, dye concentration, radiation time and pH of dye on the photocatalytic activity was optimized by the Taguchi method, which is one of the experimental design methods. After 60 min, the color of the RdB dye was 99% decolorized under visible light under Ppy/ZnO@Fe catalysis.

**Keywords:** Photocatalysis, Optimization, Conductive polymer, Zno, Doping

UKMK2020: 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi'nde sunulan bildiriler arasında seçilmiştir.  
(10-12 Haziran 2021 Konya, TÜRKİYE)



## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Endüstrileşmenin her geçen gün artması beraberinde çok ciddi çevre problemlerini de getirmektedir. Son zamanlarda, endüstriyel atık sular çevresel problemlerin en önemli odak noktası olmuştur. Tekstil endüstrisi özellikle boyama proseslerinde oldukça fazla miktarda su kullanıldığından dolayı, temiz suyun en çok tüketildiği endüstrilerin başında gelmektedir. Tekstil endüstrisi atık suları kanserojenik, toksik ve renkli organik bileşikleri barındırdığından dolayı hem çevre hem de canlılar için oldukça fazla tehlike arz etmektedir (Yashni ve diğ., 2021). Bu nedenle, tekstil endüstrisi atık sularının çevreye salınmadan önce muhakkak ki arıtılması gerekmektedir. Adsorpsiyon, membran filtrasyon, biyodegradasyon, kimyasal oksidasyon ve fotokataliz prosesleri tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında kullanılan yöntemlerden bazılarıdır (Haspulat Taymaz ve diğ., 2021a). Bu yöntemler fotokataliz en uygun ve kullanışlı olanlardan biridir. Fotokatalitik arıtım yönteminde, yarı iletkenin uygun bir ışık kaynağı ile uyarılması sonucunda yarı iletken yüzeyinde elektron-boşluk ( $e^-h^+$ ) çiftleri meydana gelir (Haspulat Taymaz ve diğ., 2021b). Bu çiftler sayesinde yüzeyde yüksek reaktif radikal türler oluşarak yapıların parçalanması sağlanır. İdeal bir fotokatalizör, uygun bant boşluğuna ve hidrofilikliğe, yüzey alanına ve düşük bir maliyete sahip olmalıdır.

ZnO toksik olmaması, biyo uyumlu bir yarı iletken olması, yüksek fotoduyarlılığı ve nispeten kolay ve ucuz sentezlenebilmesi nedeniyle son zamanlarda fotokatalitik atık su arıtımında en çok kullanılan fotokatalizörlerden biridir (Avcı ve diğ., 2013). Ancak geniş bant boşluğuna sahip olması (3.37 eV) nedeniyle sadece yüksek enerjili UV ışık ile uyarılabilmesi ve uyarılan  $e^-h^+$  çok kısa sürede yeniden birleşmesi dezavantajlarından dolayı fotokatalitik uygulamalardaki kullanımı kısıtlanmaktadır (Das ve diğ., 2021). Yarıiletkenlerin fotokatalitik uygulamalardaki performans verimlerini arttırmak için hem  $e^-h^+$  çiftlerinin yeniden birleşme süresinin uzatmak hem de ışık absorpsiyonun görünür bölgeye kaydırılarak güneş ya da görünür ışıkla uyarılması sağlanmalıdır. Işık absorpsiyon spektrumunun genişletmek ve görünür/güneş ışığından yararlanabilmek için yarı iletken fotokatalizörlerin bant boşluk yapısını modifiye etmek için farklı stratejiler mevcuttur. ZnO'nun görünür ışık absorpsiyonunu arttırmak için kullanılan en etkili yöntemlerden birisi ZnO nanoyapısının geçiş metalleri ile katılanmasıdır (Rabell ve diğ., 2021). Literatürde bu amaçla Co, Cr, Ag, Fe gibi geçiş metallerinin katıldığı pek çok çalışma mevcuttur (Bawazeer ve diğ., 2021; Chen ve diğ., 2021; Liu ve diğ., 2021).

Son zamanlarda polipirol (Ppy), polianilin gibi iletken polimerler kolay sentezlenmesi, kimyasal kararlılığı, düşük maliyeti ve yüksek iletkenlik özellikleri sebebiyle fotokataliz uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Haspulat Taymaz ve diğ., 2021c). Ppy konjuge yapısı, iyi elektron iletim özellikleri ve mükemmel fotouyarılmış yük ayrılması özellikleri ile iyi bir fotokatalizör adaydır (Haspulat Taymaz ve diğ., 2021b). Ppy kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle kolaylıkla sentezlenebilmektedir (Haspulat ve diğ., 2014). Ppy temelli kompozit filmlerin fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. İletken polimerlerin metal oksitler ile kompoziti oluşturulduğunda aralarında meydana gelen sinerjik etki ile fotokatalitik aktivite arttırılmaktadır (Haspulat Taymaz ve diğ., 2021a).

Taguchi yöntemi, yüzey yanıt yöntemi gibi tasarım parametrelerinin optimum şartlarını belirlemede kullanılan çeşitli deney tasarım yöntemleri bulunmaktadır. Taguchi yönteminde ortogonal diziler kullanılarak kontrol edilemeyen faktörlerinin etkilerinin minimize etmeye çalışan bir deneysel tasarım yöntemidir. Taguchi yöntem, birçok mühendislik uygulamasına kolaylıkla uygulanması, düşük deney maliyeti ve geleneksel tasarım yöntemlerine göre daha kolay sonuç vermesi gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır (Guzel Kaya ve diğ., 2019).

Bu çalışmada, Ppy/ZnO@Fe kimyasal yükseltgenme polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Üretilen kompozitin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ray difraktometresi (XRD), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrofotometresi (FTIR), UV görünür bölge difraksiyon spektroskopisi (DRS) ve ile aydınlatılmıştır. Ppy/ZnO@Fe kompozitinin fotokatalitik aktivitesi görünür ışık altında RdB boyasının fotokatalitik olarak giderilmesi ile incelenmiştir. Fotokatalitik aktiviteye fotokatalizör miktarının, boya derişiminin ve ışık zamanının etkisi Taguchi deney tasarım yöntemi, L9 ortogonal dizisi kullanılarak optimize edilmiştir.

## MATERYAL ve METOT (MATERIALS and METHODS)

### Kimyasallar (Chemicals)

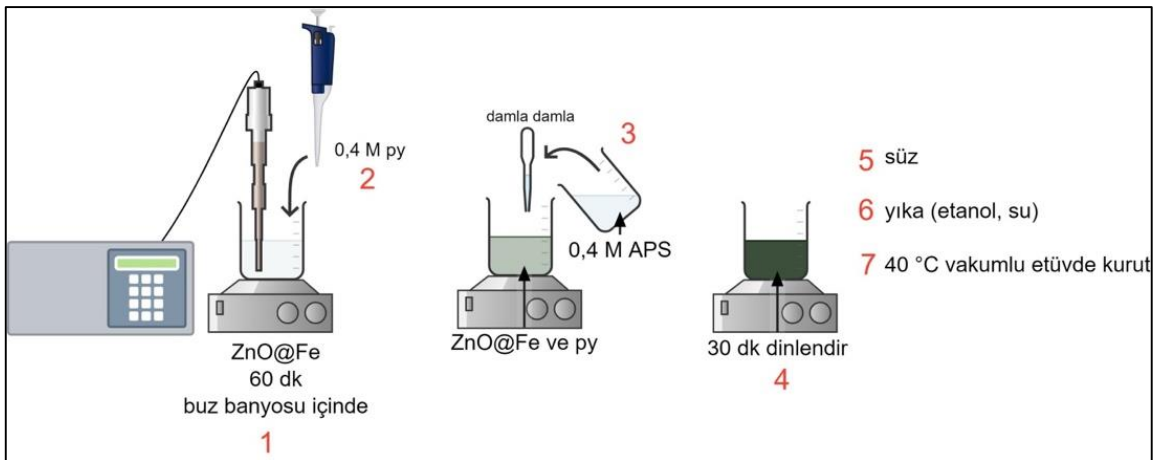
Pirol (Merck, %99) polimerizasyona başlamadan önce iki kere distile edilerek kullanılmıştır. Amonyum peroksi disülfat (APS) (Merck, %98),  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  (ZnAc) (Merck),  $Fe(NO_3)_3$  (Sigma-Aldrich), etilendiamin tetraasetik asit (Merck) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın temin edildiği gibi sulu çözeltileri hazırlanarak kullanılmıştır. Bütün deneysel işlemlerde Millipore MiliQ Ultra saf su sisteminden temin edilen saf su kullanılmıştır.

### ZnO@Fe nanopartikülünün sentezi (Synthesis of ZnO@Fe nanoparticles)

ZnO@Fe nanopartiküllerinin sentezi kimyasal çöktürme ve hidrotermal yöntem kullanılarak EDTA varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu sentezde EDTA komplekstricisi homojen bir çöktürme yapmak için kullanılmıştır (Nava Núñez ve Martínez-de la Cruz, 2018). Bu amaçla 2,5 mM EDTA çözeltisi ortamında 0,2 M ZnAc ve 0,2 M  $Fe(NO_3)_3$  çözülmüştür. Tamamen çözüldükten sonra üzerine damla damla 0,5 M NaOH çözeltisi eşit hacimde eklenmiştir. Sıcaklık 90 °C'a çıkartılıp, 300 rpm'de 60 dk boyunca karıştırılmıştır. Ardından oda sıcaklığına soğumasına izin verilip etanol ve su ile yıkanıp, süzme işlemi yapılmıştır. Elde edilen çökelek oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 450 °C'da kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

### Ppy/ZnO@Fe kompozitinin sentezi (Synthesis of Ppy/ZnO@Fe composite)

Ppy/ZnO@Fe kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile Şekil 1'de gösterilen deneysel prosedüründeki adımlara (1-7) göre üretilmiştir. Buna göre önce 50 ml saf su içerisinde ZnO@Fe bir ultrasonikasyon probu ile 60 dk boyunca dağıtılmıştır (1). Sıcaklığın yükselmesini önlemek için dağıtma işlemi bir buz banyosunda gerçekleşmiştir. Ardından üstüne ortamda 0,4 M olacak şekilde pirol bir mikropipet yardımıyla eklenmiş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla homojenleşmesi sağlanmıştır (2). Son olarak bu karışımın üstüne 50 ml 0,4 M saf su ile hazırlanmış olan amonyum peroksidisülfat (APS) çözeltisi damla damla ilave edilmiştir (3). APS eklenmeye devam edildikçe rengi polimerizasyon başladığı için yavaş yavaş koyulaşmaya başlamıştır. Polimerizasyonun tamamlanması için 30 dk süre verilmiştir (4). Polimerizasyon tamamlandıktan sonra polimer süzülüp (5), önce etanol ve sonra saf su (6) ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra vakumlu fırında 40 °C'da kurutulmuştur (7). Saf Ppy ise polimerizasyon ortamına ZnO@Fe eklemeden sentezlenmiştir.



Şekil 1. Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin sentezi

Figure 1. Synthesis of Ppy/ZnO@Fe nanoparticles

### Ppy/ZnO@Fe kompozitinin karakterizasyonu (Characterization of Ppy/ZnO@Fe composite)

Sentezlenen fotokatalizörlerin morfolojik yapısının ve elemental dağılımının incelenmesinde FEI Quanta250 FEG SEM kullanılmıştır. XRD analizleri fotokatalizörlerin kristal yapısını incelemek amacıyla Shimadzu XRD-6000 X-ray difraktometresi (Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda=0,15418$  nm) ile tamamlanmıştır. Optik absorpsiyon spektrumu HITACHI U-0080D UV-görünür bölge spektrofotometresi ve FTIR spektrumu Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı ile kaydedilmiştir.

### Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi (Investigation of photocatalytic activity)

Sentezlenen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesi Rodamin B (RhB) boyasının görünür ışık altında fotokatalitik olarak renginin giderilmesi ile belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle boyanın  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M derişiminde sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Görünür ışık altında bekletme işlemleri için kapalı ve ışık geçirmeyen ışınlama kabini kullanılmıştır ve bu ışınlama kabininin tam orta noktasına ışık kaynaklarına eşit uzaklıkta olacak şekilde numuneler yerleştirilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştirileceği kuvars tüp içine 5 mL boya çözeltisi eklenmiş ve boya çözeltisinin içine sentezlenen fotokatalizörler manyetik karıştırıcı ile iyice dağıtılmıştır. Reaksiyon ortamının adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine gelebilmesi için 60 dakika karanlık ortamda bekletilmiştir. Daha sonra boya çözeltileri görünür ışınlama kabinlerine yerleştirilerek, fotokatalitik reaksiyon başlatılmıştır. 15 dakika aralıklarla çözeltinin UV-görünür bölge adsorpsiyon spektrumları kaydedilerek boyaların absorbans değışimindeki yani boya derişimindeki değışimler izlenmiştir. Boya çözeltisinin derişimine karşılık absorbans değeri grafiğe geçirilerek Beer-Lambert kanunu temelli bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Boyanın derişimi bu kalibrasyon grafiği vasıtasıyla hesaplanmıştır. Fotokatalitik renk giderilme verimi ise aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\text{Renk Giderim Verimi (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

Denklem 1

burada  $C_0$  ışınla başlanmadan önce boyanın derişimi,  $C_t$  ise ışınla başladıktan sonra herhangi bir andaki boyanın derişimidir.

### Taguchi yaklaşımı ile deney tasarımı (Design of experiment by Taguchi approach)

Taguchi yaklaşımı mühendislik uygulamalarında sıklıkla kullanılan güçlü bir tasarım yöntemidir. Bu yöntem ortogonal diziler kullanarak test sayılarını düşürür ve kontrol edilemeyen faktörlerin etkisini minimize eder. Taguchi yaklaşımının temel amacı, yüksek kalite için gerekli olan en uygun tasarım parametrelerinin belirlenmesidir (Canıyılmaz ve Kutay, 2003).

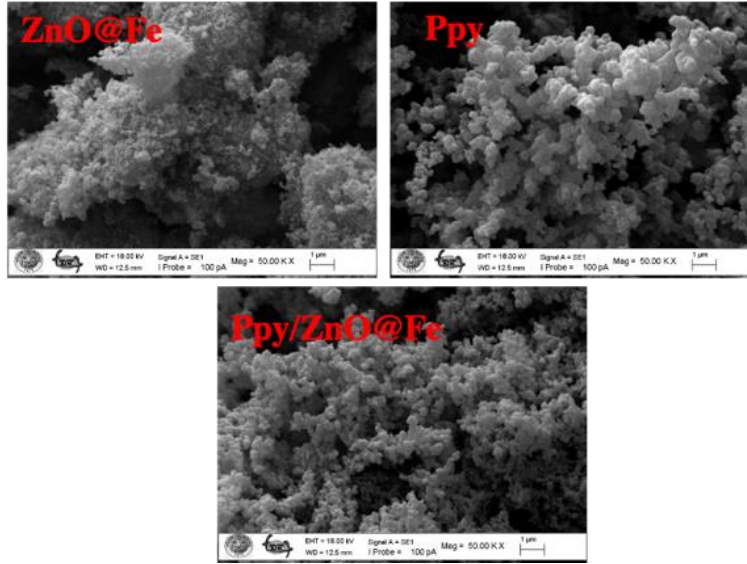
Bu çalışmada, Minitab yazılımı kullanılarak, RdB boyasının görünür ışık altında Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde renginin fotokatalitik olarak giderilmesindeki etkili olan faktörlerin belirlenmesinde Taguchi yaklaşımı kullanılmıştır. RdB boyasının fotokatalitik olarak renginin giderilmesinde etkili olan dört parametre belirlenmiştir. Belirlenen bu dört parametre üç seviye ile incelenmiştir. Çizelge 1'de seçilen parametreler ve seviyeleri verilmiştir. Taguchi yaklaşımı için L9 ortogonal dizisi model olarak seçilmiştir.

**Çizelge 1.** Taguchi tasarımında seçilen parametreler ve seviyeleri*Table 1. The variable parameters with its levels of Taguchi design*

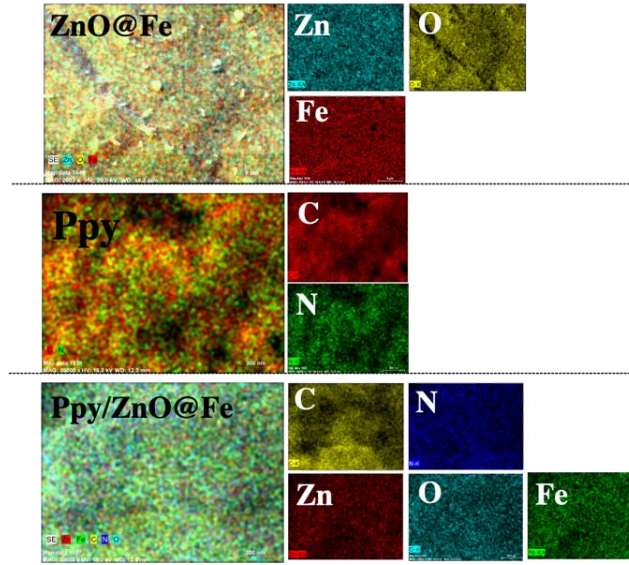
	Parametreler	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
A	Fotokatalizör miktarı (mg/ml)	0,4	0,6	0,8
B	RdB derişimi ( $\times 10^{-6}$ ) (M)	5	10	25
C	Işıma zamanı (dk)	30	45	60
D	pH	5	7	9

**BULGULAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS and DISCUSSION)****Karakterizasyon (Characterization)**

ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerin yüzey morfolojik yapısının incelenmesi için SEM ve EDX haritalama yöntemleri kullanılmıştır. Şekil 2'de ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerine ait aynı büyütmelerde SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 2 incelendiğinde ZnO@Fe nanopartikülün süngerimsi bir yapıdan meydana geldiği ve topaklanmanın yüksek olduğu görülmektedir. Ppy homopolimerinin SEM fotoğrafı incelendiğinde yüzey morfolojisinin küresel yapılardan meydana geldiği ve bu küresel yapıların bazı bölgelerde birleşerek üzüm salkımı yapısında bir yüzey oluşturduğu görülmektedir. Bu iki bileşenin bir araya gelmesiyle oluşan Ppy/ZnO@Fe kompozitinin yüzeyi incelendiğinde ikisine göre daha homojen bir yüzeyin oluştuğu, küresel yapıların boyutunun ortama ZnO@Fe nanopartikülü ilave edildiğinde küçüldüğü ve nispeten topaklanmanın da azaldığı görülmektedir.

**Şekil 2.** ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin SEM fotoğrafları*Figure 2. SEM photographs of ZnO@Fe, Ppy and Ppy/ZnO@Fe nanoparticles*

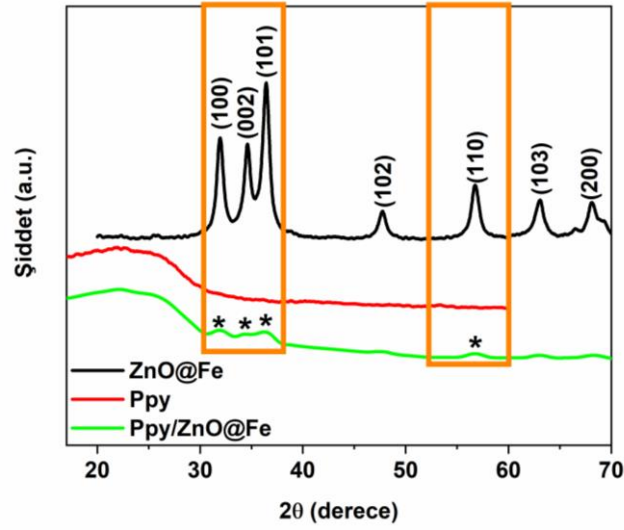
Şekil 3'te ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin elemental haritalama fotoğrafları verilmiştir. Elemental haritalama fotoğrafları hem yapıyı oluşturan elementlerin genel dağılımı hem de elementlerin bireysel olarak yüzeyde dağılımı verilmiştir. Haritalama fotoğraflarının tamamından elementlerin yüzeyde homojen dağıldığı net bir şekilde görülmektedir.



**Şekil 3.** ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin ve elementlerinin EDX haritalama fotoğrafları

*Figure 3. EDX mapping photographs of ZnO@Fe, Ppy and Ppy/ZnO@Fe nanoparticles and its elements*

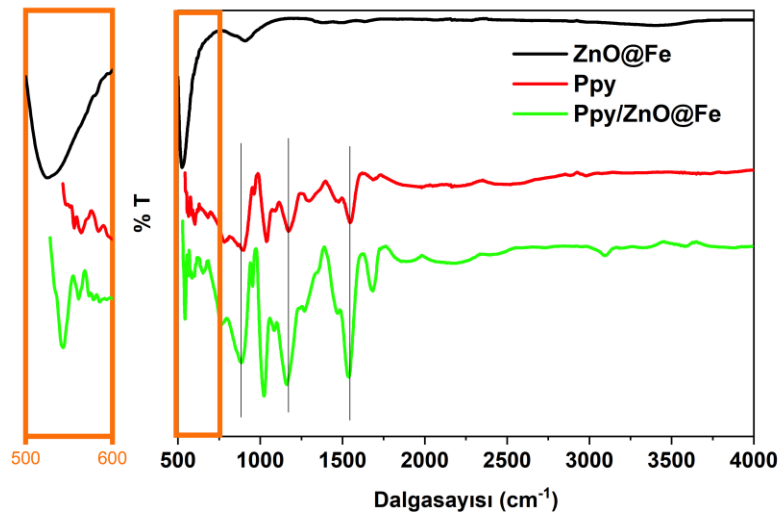
ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin kristal yapılarını incelemek amacıyla Şekil 4’de verilen XRD spektrumları kaydedilmiştir. ZnO@Fe nanopartikülünde görülen pikler ZnO’ye ait difraksiyon pikleridir. ZnO@Fe nanopartikülün içerisinde çok düşük miktarda Fe olduğu için demire ait herhangi bir pike rastlanılmamıştır. 31,86; 34,58; 36,40; 47,70; 56,79; 63,14; 68,09  $2\theta$ (derece) de gözlemlenen difraksiyon pikleri sırasıyla ZnO’ye ait (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (200) düzlemlerinden kaynaklanmaktadır (Caglar ve diğ., 2018). Literatürle kıyaslandığında difraksiyon piklerinde meydana gelen küçük kaymalar demir katkılanmasından kaynaklanmaktadır (Roguai ve Djelloul, 2021). Ppy’ye ait XRD spektrumu incelendiğinde; 15-30°  $2\theta$ (derece) gözlemlenen yayvan difraksiyon piki Ppy’ye aittir ve Ppy’nin amorf ve düşük kristal yapısını kanıtlamaktadır (Huang ve diğ., 2021). Şekil 4’de verilen Ppy/ZnO@Fe nanokompozitine ait XRD spektrumu incelendiğinde saf Ppy’ye ait 15-30°  $2\theta$ (derece) arasındaki yayvan difraksiyon piki ile birlikte; ZnO@Fe nanopartikülleri varlığından kaynaklı difraksiyon pikleri de gözlemlenmiştir. ZnO@Fe nanopartiküllerinin (100), (002), (101) ve (110) düzlemlerine ait difraksiyon pikleri sırasıyla  $2\theta$ (derece) 31,75; 34,27; 36,40 ve 56,79 görülmektedir.



Şekil 4. ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin XRD spektrumları

Figure 4. XRD spectrum of ZnO@Fe, Ppy and Ppy/ZnO@Fe nanoparticles

Şekil 5’de ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin FTIR spektrumları görülmektedir. ZnO@Fe nanopartikülüne ait FTIR spektrumunda Zn-O absorpsiyonuna ait pik 524  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülmektedir (Achehboune ve diğ., 2021). 3106  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen absorpsiyon piki Ppy’deki N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1552  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen ise C=N gerilmesinden görülen bir absorpsiyon pikidir (Joshi ve diğ., 2021). Piroal halkasındaki C-H gerilmesine ait absorpsiyon piki ise Ppy spektrumunda 900  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlenmiştir (Huang ve diğ., 2021). Ppy/ZnO@Fe nanokompozitine ait FTIR spektrumu incelendiğinde ise Ppy homopolimerine ait N-H, C=N ve C-H absorpsiyon pikleri sırasıyla 3104, 1543 ve 888  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlenmiştir. Zn-O gerilmesine ait pik ise 548  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülmüştür. FTIR piklerinde meydana gelen bu küçük kaymalar Ppy ve ZnO@Fe arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır (Harpale ve diğ., 2020).



Şekil 5. ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin FTIR spektrumları

Figure 5. FTIR spectrum of ZnO@Fe, Ppy and Ppy/ZnO@Fe nanoparticles

ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin optik karakterizasyonu tamamlayabilmek amacıyla UV-görünür bölge difüz reflektans spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 6a'da UV-görünür difüz reflektans spektrumları görülmektedir. ZnO@Fe nanopartikülünün UV bölgede karakteristik bir adet absorpsiyon bandının ve görünür bölgede ise demirden kaynaklanan omuz şeklinde absorpsiyon bandının olduğu görülmektedir (Janani ve diğ., 2021). Saf Ppy incelendiğinde ise UV bölgede bir adet absorpsiyon bandının olduğu görülmektedir (Haspulat Taymaz ve diğ., 2021b). Ppy/ZnO@Fe kompozitinin spektrumunda ise diğer iki bileşene benzer olarak UV bölgede bir adet absorpsiyon bandının ve görünür bölgeyi neredeyse tamamen kapsayan geniş bir absorpsiyon bandının olduğu görülmektedir.

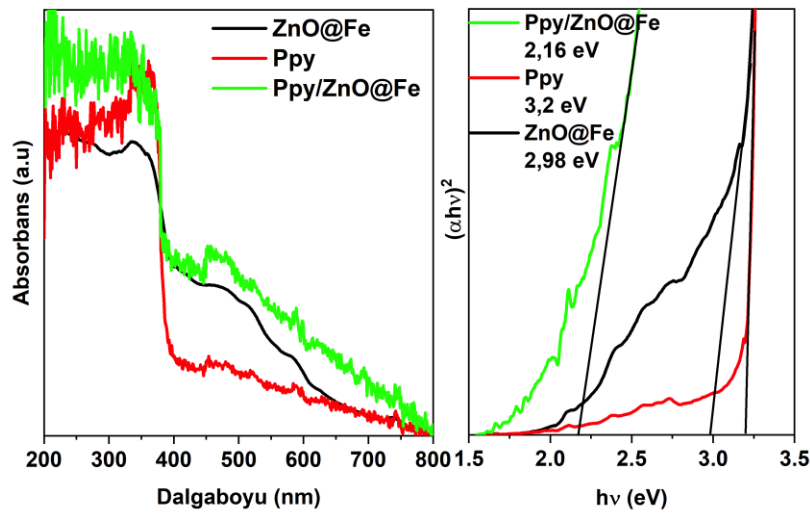
Sentezlenen nanopartiküllerin optik bant boşluğunu hesaplayabilmek için öncelikle absorpsiyon katsayısı ile bant boşluğu arasındaki ilişkiyi Denklem 2 vasıtasıyla kurmak gerekir:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad \text{Denklem 2}$$

Burada;  $\alpha$ , absorpsiyon katsayısı,  $E_g$ , optik bant boşluğu,  $h\nu$ , uyarılan foton enerjisi, B, elektron geçişine bağlı bir faktör (direkt ya da indirekt geçiş), n, direkt elektron geçişi için 2, indirekt elektron geçişi için 0,5 olarak alınır. Denklem 3 halini alır.

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad \text{Denklem 3}$$

$h\nu$ 'ye karşılık  $(\alpha h\nu)^2$ 'si grafiğe geçirilir ve elde edilen eğriye bir teğet çekilerek x eksenini kestiği noktadaki karşılık  $h\nu$  değeri okunarak  $E_g$  değeri belirlenir (Şekil 6b). Şekil 6b'ye göre ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin bant boşlukları sırasıyla 2,98; 3,2 ve 2,16 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe nanopartiküllerinin a) UV-görünür bölge difüz reflektans spektrumları ve b) bant boşlukları

Figure 6. a) DRS spectrum and b) band gap of ZnO@Fe, Ppy and Ppy/ZnO@Fe nanoparticles

#### Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi (Investigation of photocatalytic activity)

##### S/N oranı analizi (S/N ratio analysis)

Taguchi yaklaşımı ile deney tasarımında elde edilen deneysel veriler sinyal/gürültü (S/N) oranına çevrilerek değerlendirilmektedir. S/N oranı değeri "en küçük en iyi", "en büyük en iyi" ve "nominal

değer iyi” olarak hedeflenen değere göre hesaplanıp analiz edilmektedir. Bu çalışmada Taguchi yaklaşımı ile deney tasarımı yapılırken “en büyük en iyi” kriteri kullanılmıştır (Denklem 4).

$$S/N = -10 \cdot \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^r \frac{1}{y_i^2} \right) \quad \text{Denklem 4}$$

burada  $y_i$  ölçülen deneysel sonucu,  $n$  ise tekrarlanan deney sayısını ifade etmektedir.

Bu çalışmada, Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde RdB boyasının görünür ışık altında renginin giderimi optimizasyonu için elde edilen deneysel veriler ve Denklem 4’e göre hesaplanan SN/ oranları Çizelge 2’de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Taguchi L9 ortogonal dizisi ve elde edilen %boya giderim verimi ve S/N oranı

*Table 2.* Plan of experiments with photocatalytic efficiency and S/N ratio values according to the Taguchi L9

Deney No	Kontrol parametreleri ve seviyeler				% Boya giderimi	S/N oranı
	A	B	C	D		
1	1	1	1	1	72,01	37,14
2	1	2	2	2	59,9	35,54
3	1	3	3	3	42	32,46
4	2	1	2	3	90,37	39,12
5	2	2	3	1	60,6	35,64
6	2	3	1	2	33,71	30,55
7	3	1	3	2	99,12	39,92
8	3	2	1	3	58,78	35,38
9	3	3	2	1	63,36	36,03

Çizelge 3’de her bir parametreyi etkileyen en iyi ortalama S/N oranları her seviye için verilmiştir. Taguchi yaklaşımında optimum cevap maksimum S/N oranına göre belirlenir. Çizelge 3’e göre Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde RdB boyasının görünür ışık altında fotokatalitik renginin giderilmesinde optimum fotokatalitik proses koşulları Taguchi L9 yaklaşımı ile A= 0,8 mg/ml, B= 5x10<sup>-6</sup> M, C= 45 dk ve D= pH=5 olarak belirlenmiştir.

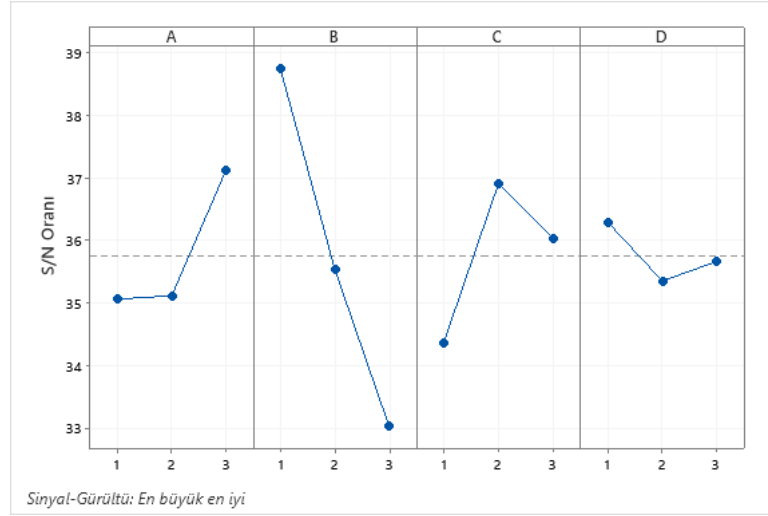
**Çizelge 3:** Optimum koşullar için ortalama S/N oranı

*Table 3:* S/N ratio of the optimum factors

Sembol	Parametre	Ortalama S/N oranı			Optimum Parametre
		Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3	
A	<b>Fotokatalizör miktarı (mg/ml)</b>	35,05	35,11	<b>37,11</b>	A3
B	<b>RdB derişimi (x10<sup>-6</sup>) (M)</b>	<b>38,73</b>	35,53	33,02	B1
C	<b>Işıma zamanı (dk)</b>	34,36	<b>36,90</b>	36,01	C2
D	<b>pH</b>	<b>36,28</b>	35,54	35,66	D1

Şekil 7’de Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde RdB boyasının görünür ışık altında fotokatalitik renginin giderilmesinde optimum fotokatalitik proses koşulları için ortalama S/N oranlarının grafiksel gösterimi verilmiştir. Şekil 7 incelendiğinde en yüksek ortalama S/N oranına sahip olan RdB boyasının derişimi olduğu görülmektedir. Buna göre Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde RdB boyasının görünür ışık altında fotokatalitik renginin giderilmesinde optimum fotokatalitik proses koşulları için fotokatalizör miktarı, ışıma zamanı ve pH parametrelerine göre RdB boyasının derişiminin en önemli faktör olduğu görülmektedir.

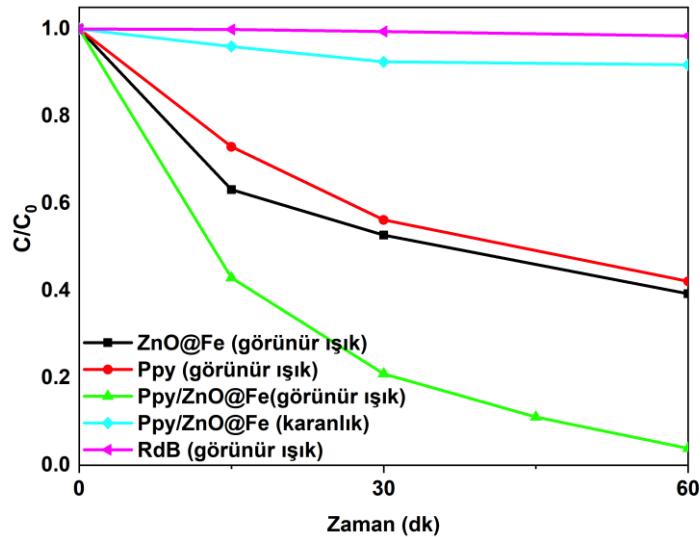




Şekil 7. Parametreler için ortalama S/N oranları (A= fotokatalizör miktarı (mg/ml), B= RdB derişimi ( $10^{-6}$  M), C= ışık zamanı (dk), D= pH )

Figure 7. Mean of S/N ratios for parameters (A= amount of photocatalysts (mg/ml), B= concentration of RdB ( $10^{-6}$  M), C= time (dk), D= pH )

Sentezlenen Ppy/ZnO@Fe kompozitinin fotokatalitik aktivitesine hem ışık etkisini hem de katkılamının etkisinin incelemek amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Bu amaçla öncelikli olarak RdB boyası fotokatalizör eklenmeden görünür ışık altına konulmuştur. Fotokatalizörsüz olarak görünür ışık altında 60 dk sonunda RdB boyasının renginde giderim meydana gelmediğinden dolayı fotoliz prosesi ihmal edilmiştir. Ardından ise RdB boyasının içerisinde optimum miktarda Ppy/ZnO@Fe katalizörü ilave edilerek karanlık ortamda bekletilmiştir. RdB boyası adsorpsiyon mekanizması ile 60 dk sonunda %10 oranında rengi giderilmiştir. Görünür ışık altında ise RdB boyasının Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde %99 oranında giderilmiştir. Aynı şartlar altında ZnO@Fe ve Ppy fotokatalizörlüğünde 60 dk sonunda RdB boyasının rengi sırasıyla %54 ve %51 oranında giderilmiştir.



Şekil 8. ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörlüğünde RdB boyasının fotokatalitik olarak renginin giderilmesi (0,8 mg/ml fotokatalizör;  $5 \cdot 10^{-6}$  M RdB)

Figure 6. Photocatalytic degradation of RdB dye by using ZnO@Fe, Ppy ve Ppy/ZnO@Fe (0.8 mg/ml photocatalyst;  $5 \cdot 10^{-6}$  M RdB)

## SONUÇ ve TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)

Ppy/ZnO@Fe nanokompoziti kimyasal oksidasyon yöntemi ile ilk defa başarılı bir şekilde sentezlenip fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Yapısal, morfolojik ve spektral karakterizasyonu tamamlanmış ve Ppy homopolimeri ile ZnO@Fe nanopartikülleri arasında bir etkileşim olduğu görülmüştür. Fotokatalitik aktivitesi görünür ışık altında RdB boyasının renginin giderilmesi incelenmiş ve mükemmel bir fotokatalitik aktivite sergilediği görülmüştür. 60 dk sonunda  $5 \cdot 10^{-6}$  M RdB boyasının rengi Ppy/ZnO@Fe fotokatalizöründe %99 oranında giderilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile Ppy/ZnO@Fe fotokatalizörünün tekstil endüstrisi atık sularının fotokatalitik olarak arıtılmasında başarılı bir fotokatalizör olduğu kanıtlanmıştır.

**Teşekkür:** Bu çalışma finansal olarak Konya Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 202016061 proje numarası ile desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Achehboune, M., Khenfouch, M., Boukhoubza, I., Leontie, L., Doroftei, C., Carlescu, A., Bulai, G., Mothudi, B., Zorkani, I., Jorio, A., 2021, "Microstructural, FTIR and Raman spectroscopic study of Rare earth doped ZnO nanostructures", *Materials Today: Proceedings*, doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.144
- Avcı, A., Eskizeybek, V., Gülce, H., Haspulat, B., Şahin, Ö. S., 2013, "ZnO-TiO<sub>2</sub> nanocomposites formed under submerged DC arc discharge: preparation, characterization and photocatalytic properties", *Applied Physics A*, Cilt 116, ss. 1119-1125.
- Bawazeer, T. M., Alsoufi, M. S., Shkir, M., Al-Shehri, B. M., Hamdy, M. S., 2021, "Excellent improvement in photocatalytic nature of ZnO nanoparticles via Fe doping content", *Inorganic Chemistry Communications*, Cilt 130, ss. 108668
- Çaglar, Y., Çaglar, M., Ilican, S. , 2018, "XRD, SEM, XPS studies of Sb doped ZnO films and electrical properties of its based Schottky diodes", *Optik*, Cilt 164, ss. 424-432.
- Canıyılmaz, E., Kutay, F., 2003, "Taguchi Metodunda Varyans Analizine Alternatif Bir Yaklaşım", *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 18, ss. 51-63.
- Chen, Z., Fang, Y., Wang, L., Chen, X., Lin, W., Wang, X., 2021, "Remarkable oxygen evolution by Co-doped ZnO nanorods and visible light", *Applied Catalysis B: Environmental*, Cilt 296, ss. 120369
- Das, A., Patra, M., Kumar P, M., Bhagavathiachari, M., Nair, R. G., 2021, "Role of type II heterojunction in ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodiscs for enhanced visible-light photocatalysis through the synergy of effective charge carrier separation and charge transport", *Materials Chemistry and Physics*, Cilt 263, ss. 124431
- Guzel Kaya, G., Yılmaz, E., Devenci, H., 2019, "A novel silica xerogel synthesized from volcanic tuff as an adsorbent for high-efficient removal of methylene blue: parameter optimization using Taguchi experimental design", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Cilt 94, ss. 2729-2737.
- Harpale, K., Kolhe, P., Bankar, P., Khare, R., Patil, S., Maiti, N., Chaskar, M. G., More, M. A., Sonawane, K. M., 2020, "Multifunctional characteristics of polypyrrole-zinc oxide (PPy-ZnO) nanocomposite: Field emission investigations and gas sensing application", *Synthetic Metals*, Cilt 269, ss. 116542
- Haspulat, B., Çınar, Ö., Kamış, H., 2014, "Synthesis of Polypyrrole in Aqueous Diethylene Glycol Solution", *Selçuk University Journal of Engineering, Science and Technology*, Cilt 2, ss. 01-01.
- Haspulat Taymaz, B., Eskizeybek, V., Kamis, H., 2021a, "A novel polyaniline/NiO nanocomposite as a UV and visible-light photocatalyst for complete degradation of the model dyes and the real textile wastewater", *Environ Sci Pollut Res Int*, Cilt 28, ss. 6700-6718.
- Haspulat Taymaz, B., Kamış, H., Yoldaş, Ö., 2021b, "Photocatalytic degradation of malachite green dye using zero valent iron doped polypyrrole", *Environmental Engineering Research*, Cilt 27, ss. 200638-200630.

- Haspulat Taymaz, B., Taş, R., Kamuş, H., Can, M., 2021c, "Photocatalytic activity of polyaniline and neutral polyaniline for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV Light", *Polymer Bulletin*, Cilt 78, ss. 2849-2865.
- Huang, Z. D., Ma, R., Zhou, J., Wang, L., Xie, Q., 2021, "Investigation on microstructures, electronic structures, electromagnetic properties and microwave absorption properties of Fe<sub>3</sub>Si/PPy composites", *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt 873, ss. 159779
- Janani, B., Al-Kheraif, A. A., Thomas, A. M., Syed, A., Elgorban, A. M., Raju, L. L., Das, A., Khan, S. S., 2021, "Construction of nano-heterojunction AgFeO<sub>2</sub>-ZnO for boosted photocatalytic performance and its antibacterial applications", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Cilt 133, ss. 105924
- Joshi, N. C., Kaur, K., Kumar, N., Bhandari, N. S., Thakur, A., 2021, "Synthesis and adsorption applications of PPY/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite based material", *Nano-Structures & Nano-Objects*, Cilt 25, ss. 100669.
- Liu, Y., Zhang, Q., Yuan, H., Luo, K., Li, J., Hu, W., Pan, Z., Xu, M., Xu, S., Levchenko, I., Bazaka, K., 2021, "Comparative study of photocatalysis and gas sensing of ZnO/Ag nanocomposites synthesized by one- and two-step polymer-network gel processes". *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt 868, ss. 158723
- Nava Núñez, M. Y., Martínez-de la Cruz, A., 2018, "Nitric oxide removal by action of ZnO photocatalyst hydrothermally synthesized in presence of EDTA", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Cilt 81, ss. 94-101.
- Rabell, G. O., Cruz, M. R. A., Juárez-Ramírez, I., 2021, "Hydrogen production of ZnO and ZnO/Ag films by photocatalysis and photoelectrocatalysis", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Cilt 134, ss. 105985
- Roguai, S., Djelloul, A., 2021, "Structural, microstructural and photocatalytic degradation of methylene blue of zinc oxide and Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by simple coprecipitation method", *Solid State Communications*, Cilt 334-335, ss. 114362
- Yashni, G., Al-Gheethi, A., Radin Mohamed, R. M. S., Dai-Viet, N. V., Al-Kahtani, A. A., Al-Sahari, M., Nor Hazhar, N. J., Noman, E., Alkhadher, S., 2021, "Bio-inspired ZnO NPs synthesized from Citrus sinensis peels extract for Congo red removal from textile wastewater via photocatalysis: Optimization, mechanisms, techno-economic analysis", *Chemosphere*, Cilt 281, ss. 130661.



## SÜKSİNİK ASİT VARLIĞINDA STRUVİT KRİSTALİZASYONUNUN İNCELENMESİ

<sup>1</sup>Sevgi POLAT , <sup>2</sup>Nurseli GÖRENER , <sup>3</sup>Perviz SAYAN 

<sup>1,3</sup>Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE  
<sup>2</sup>Gezbe Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, TÜRKİYE  
[sevgi.polat@marmara.edu.tr](mailto:sevgi.polat@marmara.edu.tr), [ngorener@gtu.edu.tr](mailto:ngorener@gtu.edu.tr), [perviz.sayan@marmara.edu.tr](mailto:perviz.sayan@marmara.edu.tr)

(Geliş/Received: 07.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 31.10.2021)

**ÖZ:** Bu çalışmada, saf ortamda ve süksinik asidin katkı maddesi olarak kullanıldığı ortamda üretilen struvit kristallerinin yapısal, morfolojik ve termal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen kristaller, XRD, FTIR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiş; kristallerin tane boyutu, şekil parametreleri, filtrasyon karakteristiği ve yüzey yükünde meydana gelen değişimler belirlenmiştir. Süksinik asit konsantrasyonunun artmasıyla kristal morfolojisinde, tane boyutunda ve şekil parametrelerinde önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Saf ortam ile karşılaştırıldığında kristal morfolojisinde meydana gelen değişimlere bağlı olarak kristallerin filtrasyon karakteristiği de değişmiştir. Katkı konsantrasyonunun artışına bağlı olarak filtrasyon hızında artış, spesifik kek direncinde ise düşüş olduğu belirlenmiştir. Saf ortamda struvit kristallerinin spesifik kek direnci  $4,72 \times 10^9$  m/kg iken bu değer 250 ppm katkı konsantrasyonu için  $1,03 \times 10^9$  m/kg olarak hesaplanmıştır. Elde edilen kristal ürünlerin aynı zamanda termal bozunma davranışları, bozunma kinetiği ve termodinamiği Coats-Redfern modeli kullanılarak incelenmiştir. Mevcut çalışma ile endüstriyel açıdan özellikle atık su arıtma tesislerinde boru içlerinde tıkanmalara neden olan struvitin morfolojik yapısının süksinik asit ile değiştirilebileceği ve filtrasyon ile ortamdaki daha kolay uzaklaştırılabilecek forma dönüştürüldüğü ortaya koyulmuştur. Aynı zamanda struvitin termal bozunma kinetiğinin ve termodinamiğinin belirlenmesi de katkı maddesi olarak kullanılan süksinik asidin etkisini belirlemek açısından önemli katkılar sağlamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Struvit, Kristalizasyon, Morfoloji, Süksinik asit, Coats-Redfern.

### Investigation of Struvite Crystallization in the Presence of Succinic Acid

**ABSTRACT:** In this study, the structural, morphological and thermal properties of the struvite crystals obtained with and without succinic acid were investigated. The crystals obtained were characterized by XRD, SEM and FTIR analysis; and the variations in their particle size, shape parameters, filtration characteristics and surface charge were determined. The significant changes in the morphology and particle size of the struvite occurred along with the increase in succinic acid concentration. Compared to pure media, the filtration characteristics of the crystals modified depending on the changes in crystal morphology. It was determined that the filtration rate increased, and the specific cake resistance decreased based on the increment of additive concentration. The specific cake resistance was calculated to be  $1.03 \times 10^9$  m/kg for 250 ppm additive concentration while it was  $4.72 \times 10^9$  m/kg for pure media. Moreover, the thermal decomposition behavior, kinetics and thermodynamics of the struvite obtained were investigated by Coats-Redfern model. This study has revealed that the morphology of struvite leading to clogging problems in pipes especially in wastewater treatment plants from the industrial point of view could be changed by succinic acid and easily removed from the media. The understanding of thermal

decomposition kinetics and thermodynamics of struvite has provided important contributions in terms of the determination of additive effects.

**Keywords:** *Struvite, Crystallization, Morphology, Succinic acid, Coast-Redfern.*

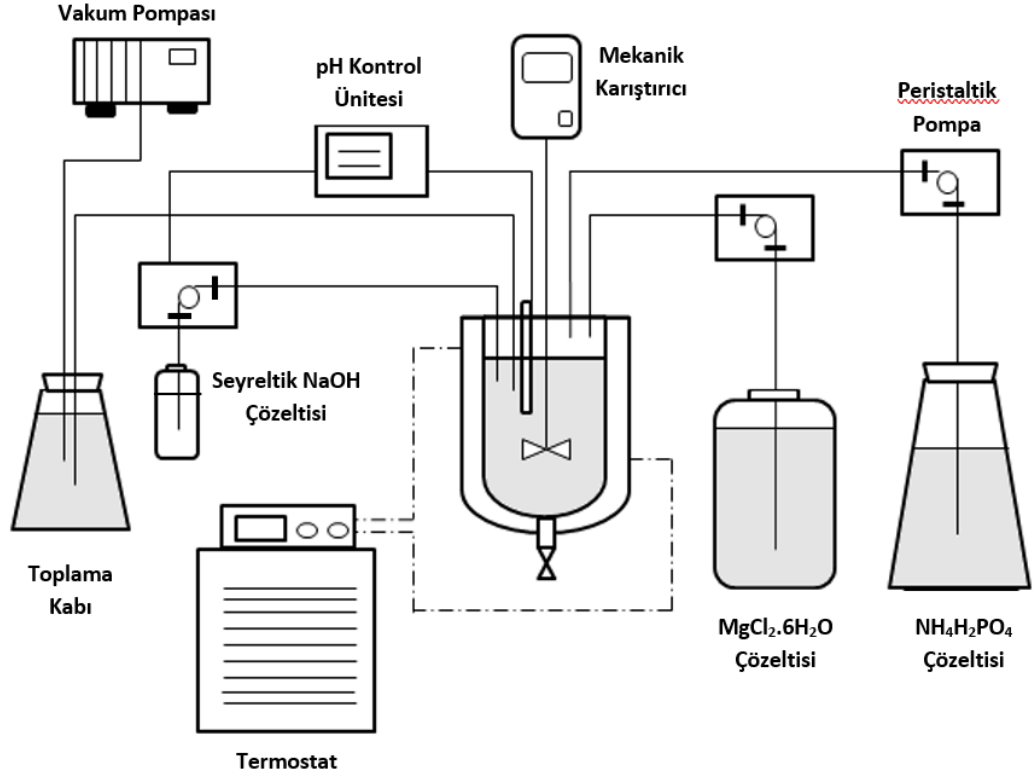
## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yapısında yüksek oranda fosfat ve amonyak bulunduran struvit ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) kristalleri genellikle kararlı ortorombik bir yapıya sahiptir (Tansel ve diğ., 2018). Yapısında ağırlıkça %9.8 magnezyum, %7.3 amonyum, %38.8 fosfat ve %44.1 su ve organik maddeler içermektedir (Perwitasari ve diğ., 2017). Sıcaklık, pH, iyonlar arası etkileşim ve kalma süresine bağlı olarak iyonlaşma derecelerinde meydana gelen değişiklikler, neberit ( $Mg(PO_3OH) \cdot 3H_2O$ ), bobierit ( $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ) ve ditmarit ( $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ) gibi farklı morfolojik yapıda kristallerin oluşmasına sebep olmaktadır (Tansel ve diğ., 2018). Polimorfik yapısı ile dikkat çeken bir mineral olan struvit, içeriğindeki yüksek fosfat oranı ile endüstriyel alanda yavaş salınımlı gübre olarak gelecek vaat eden bir kaynak olarak görülse de özellikle atık su arıtma tesislerinde yarattığı ciddi tıkanıklık problemleri ile çözülmesi gereken bir sorun haline gelmiştir (Yan ve Shih, 2016). Sudaki düşük çözünürlüğünden dolayı struvit, özellikle nötr ve alkali ortamlarda kolaylıkla çökme eğilimi göstermektedir (Harrison ve diğ., 2011). Bununla birlikte, karbondioksit çıkışına bağlı olarak sistemde görülen pH artışı ve proses içinde enerji artışından kaynaklı yüksek türbülans atık su arıtma tesislerinde karşılaşılan struvit kaynaklı problemlerin temel sebeplerindendir (Fattah, 2012; Neethling ve Benisch, 2004). Bu nedenle, yüksek türbülansın görüldüğü pompalar, vanalar, boru dirsekleri ve türbinli karıştırıcılar struvit oluşumu için en elverişli yerlerdir. Ayrıca ısı değiştiricilerin, boruların ve santrifüjlerin yüzeylerinde de biriken struvitin yarattığı tıkanıklık probleminin zamanında ve kısa sürede giderilememesi, sistemde uzun süreli duruşlara ve dolaylı olarak işletme, yatırım ve bakım masraflarında artışa sebebiyet vererek ekonomik açıdan da sorun oluşturabilmektedir (Neethling ve Benisch, 2004). Bu sebeplere dayanarak struvit kristalizasyonun anlaşılması, endüstriyel alanda struvit oluşumunun kontrol edilmesi ve problemlerin giderilmesi önemli bir konu haline gelmiştir.

Struvit kristalizasyonunun nükleasyon ve kristal büyümesi ile temel olarak iki aşamada gerçekleştiği ve kristalizasyon mekanizmasının pH, sıcaklık, aşırı doygunluk, karıştırma hızı ve katkı maddelerinin varlığı gibi pek çok faktörlerden etkilendiği bilinmektedir (Neethling ve Benisch, 2004; Yan ve Shih, 2016). Daha önce yapılan çalışmalarda, katkı maddelerinin kristalizasyon mekanizması üzerinde önemli etkileri olduğu, nükleasyonu başlatıcı ya da kristallerin aktif büyüme bölgelerine etki ederek nükleasyonu inhibe edici etkisi olduğu ortaya konmuştur (Wada ve diğ., 2001; Akyol ve Öner, 2014). Literatürde de organik ve inorganik katkı maddelerinin struvit kristalizasyonuna etkisinin incelendiği çalışmalar mevcuttur. Zhang ve arkadaşları, sitrik asidin ve humik asidin struvit kristal oluşumu ve kristal büyümesi üzerine inhibe edici etkilerinin olduğunu, glikozun ise yüksek konsantrasyonlarda struvit oluşumuna katkı sağladığını ortaya koymuşlardır (Zhang ve diğ., 2016). Song ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, sitrik ve asetik asidin struvit oluşumu üzerine etkileri incelenmiş olup özellikle sitrik asidin kristal morfolojisini değiştirdiği ortaya konmuştur (Song ve diğ., 2014). Polat ve arkadaşları, asetik, oksalik ve trikarballik asidin struvit kristalizasyonuna etkisini incelemiş özellikle yüksek oksalik asit konsantrasyonunda kristallerin boyutlarında önemli bir artış olduğunu belirlemişlerdir (Polat ve diğ., 2021). Wei ve arkadaşları, aljinik asidin struvit üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını incelemiş ve bu asidin kristalizasyon mekanizması üzerine inhibe edici etkisini ortaya koymuşlardır (Wei ve diğ., 2019). Bu çalışmada ise endüstriyel alanda struvit kaynaklı problemlerin giderilmesine yönelik olarak karboksilik bir asit olan süksinik asidin struvitin kristal yapısına, morfolojisine, şekil parametrelerine ve filtrasyon karakteristiğine olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca, Coats-Redfern modeli kullanılarak kinetik ve termodinamik analiz yapılmıştır.

**MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIALS and METHOD)**

Struvit kristallerinin sentezi, Merck firmasından temin edilen ve analitik saflıkta magnezyum klorür heksahidrat ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) ve amonyum dihidrojen fosfat ( $NH_4H_2PO_4$ ) kullanılarak kesikli bir sistemde, 1L kapasiteli çift ceketli bir kristalizörde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Deney düzeneği.

Figure 1. Experimental setup

1,0 M  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  ve 1,0 M  $NH_4H_2PO_4$  çözeltilerinin kristalizöre beslenmesi peristaltik pompalar aracılığıyla ile yapılmıştır. Deneyler 40 °C, 8,0 pH ve 500 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Kristalizör içi sıcaklık termostat yardımıyla sabit tutulmuştur. Karıştırma işlemi üç kanatlı bir karıştırıcı tarafından sağlanmış ve karıştırma hızı devri mekanik olarak ayarlanabilen bir motor tarafından ayarlanmıştır. Kristalizör içerisindeki pH üçüncü bir kanaldan beslenen seyreltik NaOH çözeltisi yardımı ile sabit tutulmuş ve pH kontrol ünitesi ile kontrol edilmiştir. Deneyler öncelikle saf ortamda daha sonra katkı maddesi olarak kullanılan süksinik asit varlığında gerçekleştirilmiştir. 100 ve 250 ppm olmak üzere iki farklı süksinik asit konsantrasyonunda çalışılmıştır. Kristalizasyon işlemi sonunda süspansiyon 0,45  $\mu m$  selüloz nitrat filtre kâğıdı ile vakum altında filtrelenmiş, katı ürün distile su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen nihai ürünün yapısal, morfolojik ve termal karakterizasyonu XRD, FTIR, SEM, TG/DTG, tane boyutu ve zeta potansiyeli analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, kristalizör içeriğini temsil eden karakteristik süspansiyonun filtrasyon hızı ölçümleri yapılmıştır. Filtrasyon deneyleri 110 mbar sabit basınç altında gerçekleştirilmiş ve elde filtrasyon verileri Darcy yasasına (Holdich, 1990) göre değerlendirilerek struvit kristallerin filtrasyon karakteristiği belirlenmiştir. Buna göre, toplanan filtrat hacmi ile zaman arasındaki ilişki aşağıda verilen eşitlikle ifade edilmiştir.

$$\frac{dt}{dV} = K_p V + B \quad (1)$$

dt/dV ile V arasında çizilecek grafik linear bir doğru verecek, bu doğrunun eğiminden ve kesim noktasından sırasıyla  $K_p$  ve B sabitleri bulunabilecektir.  $K_p$  ve B sabitleri aşağıda eşitliklerle ifade edilmiştir.

$$K_p = \frac{c\alpha\mu}{S^2(-\Delta P)} \quad (2)$$

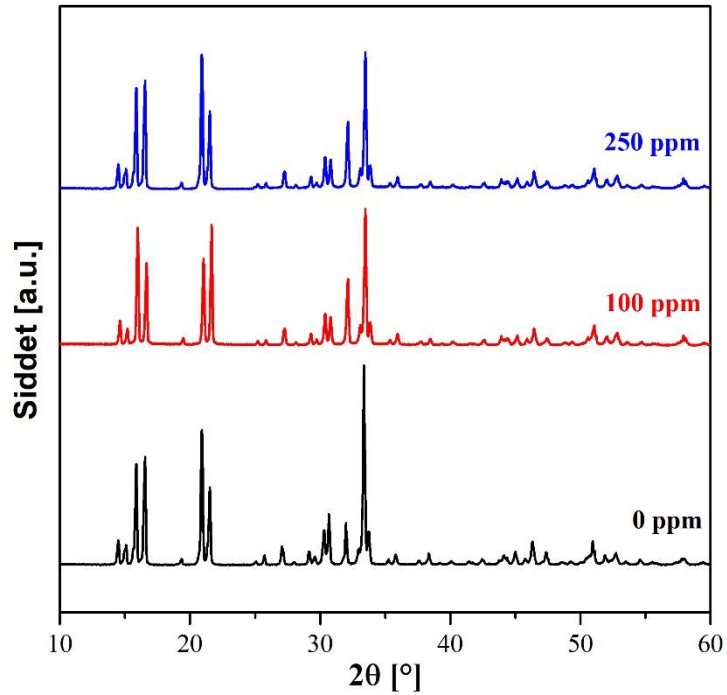
$$B = \frac{R_m\mu}{S(-\Delta P)} \quad (3)$$

Eşitliklerde geçen, c ( $\text{kg/m}^3$ ) süspansiyon konsantrasyonu,  $\mu$  ( $\text{kg/m.s}$ ) viskozite, S ( $\text{m}^2$ ), filtre yüzey alanı,  $\Delta P$  ( $\text{kg/m}^2$ ), filtrasyon işleminin yürütüldüğü basınç,  $\alpha$  ( $\text{m/kg}$ ), ortalama spesifik kek direnci,  $R_m$  ( $1/\text{m}$ ), filtre ortamı direncini göstermektedir. Eşitlik 2 ve 3 kullanılarak ortalama spesifik kek direnci ve filtre ortamı direnci hesaplanabilmektedir.

## BULGULAR (RESULTS)

### XRD ve FTIR Analizi (XRD and FTIR Analysis)

Saf ortamda ve süksinik asit varlığında elde edilen kristallerin yapısal özellikleri XRD analiz yöntemiyle incelenmiş ve sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.

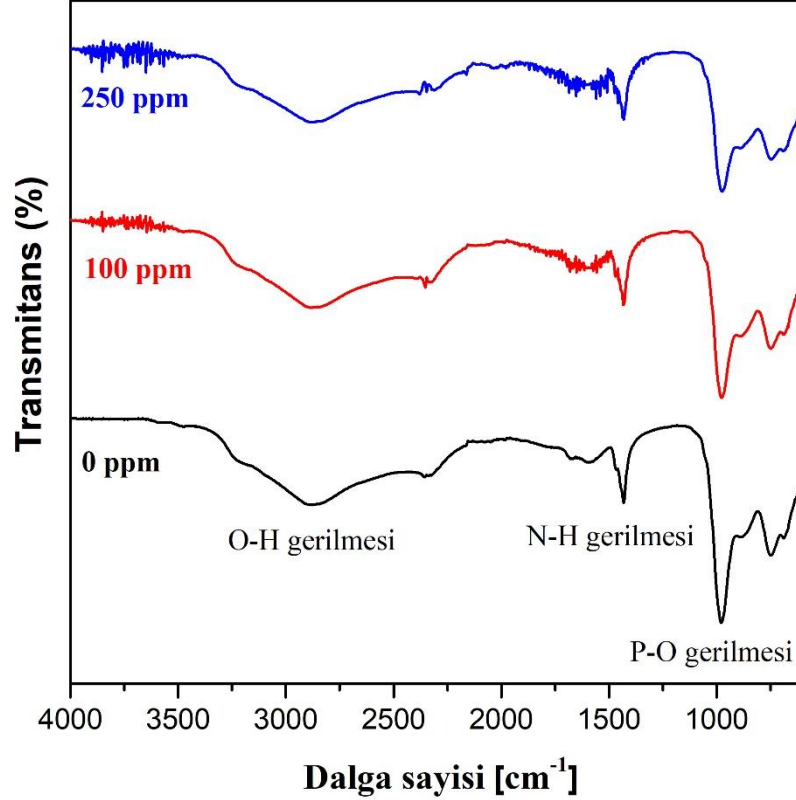


Şekil 2. Saf ortamda ve süksinik asit varlığında elde edilen struvit kristallerinin XRD sonuçları.

Figure 2. XRD results for the struvite crystals obtained with and without the succinic acid.

Saf ortamda elde edilen sonuçlara benzer şekilde, her iki süksinik asit konsantrasyonunda da elde edilen kristaller struvit yapısında olup farklı bir faz oluşumuna rastlanmamıştır. Saf ortamda üretilen kristaller için elde edilen XRD profili incelendiğinde, struvit kristal yapısını karakterize eden  $2\theta$  değerleri  $14.5^\circ$  (101),  $20.9^\circ$  (111),  $27.1^\circ$  (103),  $33.6^\circ$  (022) ve  $45.9^\circ$  (303) olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, saf ortamda üretilen numunenin ortorombik yapıdaki struvit kristalleri olduğunu göstermiştir. MAUD programı kullanılarak yapılan hesaplamalar ile kristal yapıya ait parametreler  $a = 6.960 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.141 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.236 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır.

XRD analizine paralel olarak hem kristal yapısını belirlemek hem de saf ve süksinik asit varlığında elde edilen numunelerin fonksiyonel gruplarını tespit etmek amacıyla FTIR analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 3'de verilmiştir.



**Şekil 3.** Saf ortamda ve süksinik asit varlığında elde edilen struvit kristallerinin FTIR sonuçları.

*Figure 3. FTIR results for the struvite crystals obtained with and without the succinic acid.*

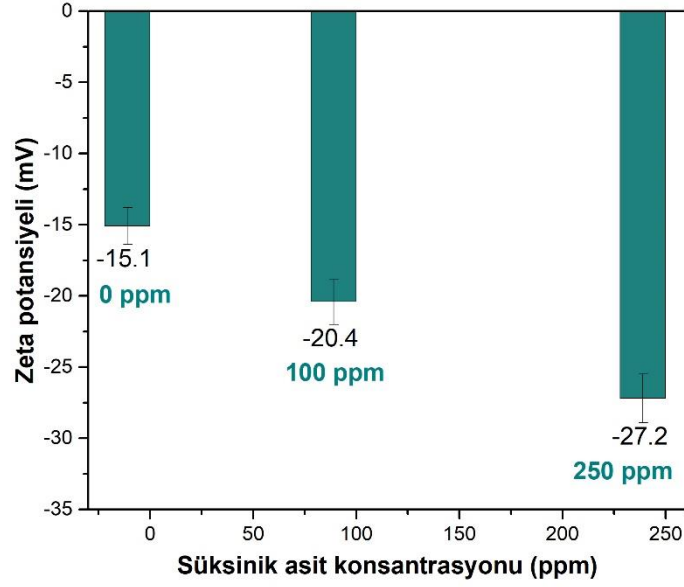
Saf ortamda üretilen kristaller XRD analizinde de belirtildiği üzere struvit yapısındadır.  $\sim 3000$ - $3500$   $\text{cm}^{-1}$  bant aralığında görülen pik kristal yapısında bulunan suyun varlığını gösteren O-H gerilmesini,  $\sim 2980$   $\text{cm}^{-1}$  ve  $\sim 980$   $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler ise N-H ve P-O gerilmesini göstermektedir. Ayrıca, literatürde verilen sonuçlar ile de uyumlu olarak  $\sim 1430$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 980$   $\text{cm}^{-1}$  ve  $\sim 760$   $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında tespit edilen pikler de struvit yapısını karakterize etmektedir (Foletto ve diğ., 2013). FTIR ve XRD sonuçları birbirini desteklemektedir.

Süksinik asit varlığında elde edilen struvit kristalleri için FTIR spektrumları incelendiğinde saf ortamdakine benzer fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. Süksinik asidi karakterize eden farklı bir pik görülmemesine rağmen, pik şiddetlerinin değiştiği görülmüştür. Bu sonuç, katkı maddesinin struvitin yüzeyine fiziksel olarak bağlandığını göstermektedir.

#### Zeta Potansiyeli Analizi (Zeta Potential Analysis)

Bu çalışmada, süksinik asidin struvit kristallerin yüzey yük değerlerine olan etkisi ve katkı maddesinin adsorplanma potansiyelinin tespiti zeta potansiyelin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Struvit kristalleri için yüzey yükünün alkali ortamda negatif değere sahip olduğu daha önce yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur (Bouropoulos ve Koutsoukos, 2000; Le Corre ve diğ., 2007). Bu çalışmada, zeta potansiyeli değeri  $-15.1 \pm 1.3$  mV ile  $-26.2 \pm 1.7$  mV aralığında değişim göstermektedir (Şekil 4).





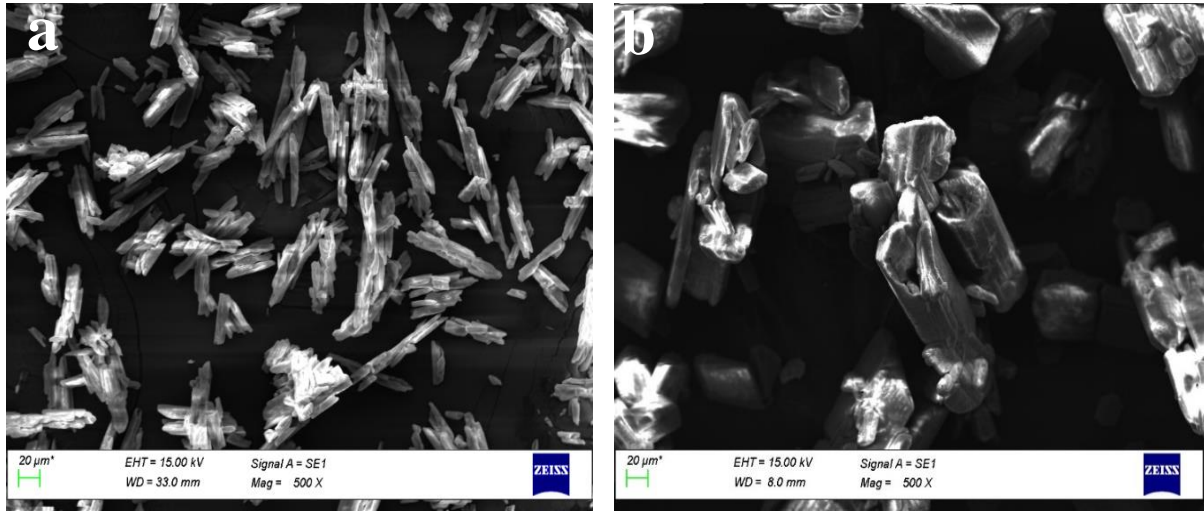
**Şekil 4.** Saf ortamda ve süksinik asit varlığında elde edilen struvit kristallerinin zeta potansiyeli analiz sonuçları.

*Figure 4.* Zeta potential analysis results for the struvite crystals obtained with and without the succinic acid.

Saf ortamda üretilen struvit kristalleri için zeta potansiyeli değeri literatür ile de uyumlu olarak  $-15.1 \pm 1.3$  mV olarak ölçülmüştür (Wei ve diğ., 2019). Şekil 4'den de görüldüğü üzere süksinik asit konsantrasyonunun artmasıyla birlikte ölçülen zeta potansiyel değeri izoelektrik noktadan uzaklaşarak daha negatif değere ulaşmıştır. Zeta potansiyeli sonuçları; FTIR analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde kullanılan katkı maddesinin, struvitin yüzeyine zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlandığını göstermektedir.

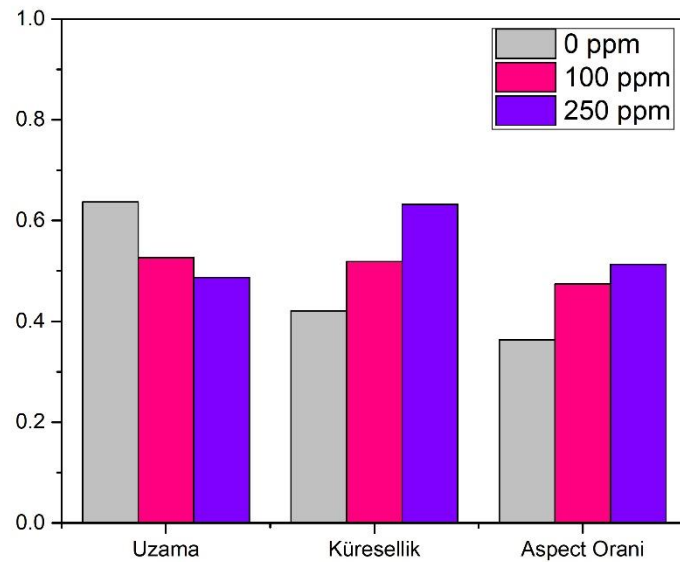
### 3.3. SEM Analizi (SEM Analysis)

Saf ortamda ve süksinik asit varlığında elde edilen struvit kristallerinin SEM fotoğrafları Şekil 5' de verilmiştir. Saf ortamda elde edilen struvit kristalleri literatürde de belirtildiği gibi çubuk formunda olup, birbirleri üzerinde büyüme eğilimi göstermektedir (Le Corre ve diğ., 2005). Oluşan kristaller sağlam yapıda olup ortamın hidrodinamik koşulları etkisiyle kırılma veya dağılıma eğilimi göstermemektedir. Kristallerin ortalama tane boyutları  $17,6 \mu\text{m}$ 'dir.



Şekil 5. Saf ortamda (a) ve süksinik asit (b) varlığında elde edilen struvit kristallerinin SEM görüntüleri.  
 Figure 5. SEM images of the struvite crystals obtained without (a) and with (b) the succinic acid.

SEM analizine ek olarak kristal morfolojisinde meydana gelen değişimi daha iyi açıklayabilmek için kristal şekil parametreleri yani uzama, küresellik ve aspect (en/boy) oranları Malvern Morphologi G3 cihazı kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Saf ortam ile karşılaştırıldığında kristallerin aspect oranlarında ortalama %40'luk bir artış meydana gelmiştir. Süksinik asit konsantrasyonunun artmasıyla birlikte kristallerinin küresellik faktörü 0,421'den 0,632'ye çıkarken, uzama faktörü 0,637'den 0,487'e düşmüştür. Struvitin morfolojisinde ve şekil parametrelerinde meydana gelen bu değişim, süksinik asidin kristal yüzeylerine elektrostatik etkileşim ve seçimli yüzey adsorbsiyon mekanizması ile bağlanmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6. Farklı süksinik asit konsantrasyonlarında struvitin şekil parametrelerinin değişimi.  
 Figure 6. The variation of shape parameters as a function of succinic acid concentration.

### Filtrasyon Analizi (Filtration Analysis)

Süksinik asidin struvitin filtrasyon karakteristiği üzerine olan etkisini belirlemek için filtrasyon hızları ölçülmüş, elde edilen veriler Darcy yasasına (Holdich, 1990) göre değerlendirilerek spesifik kek direnci değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Saf ortam ile karşılaştırıldığında, süksinik asit

varlığında elde edilen kristallerin filtrasyon hızlarında artış gözlemlenirken spesifik kek direnci değerlerinde düşme gözlemlenmiştir. Filtrasyon karakteristiğinde meydana gelen bu iyileşme, kristalizasyon ortamına eklenen süksinik asidin kristal morfolojisi ve tane boyutunda meydana getirdiği değişimden kaynaklanmaktadır.

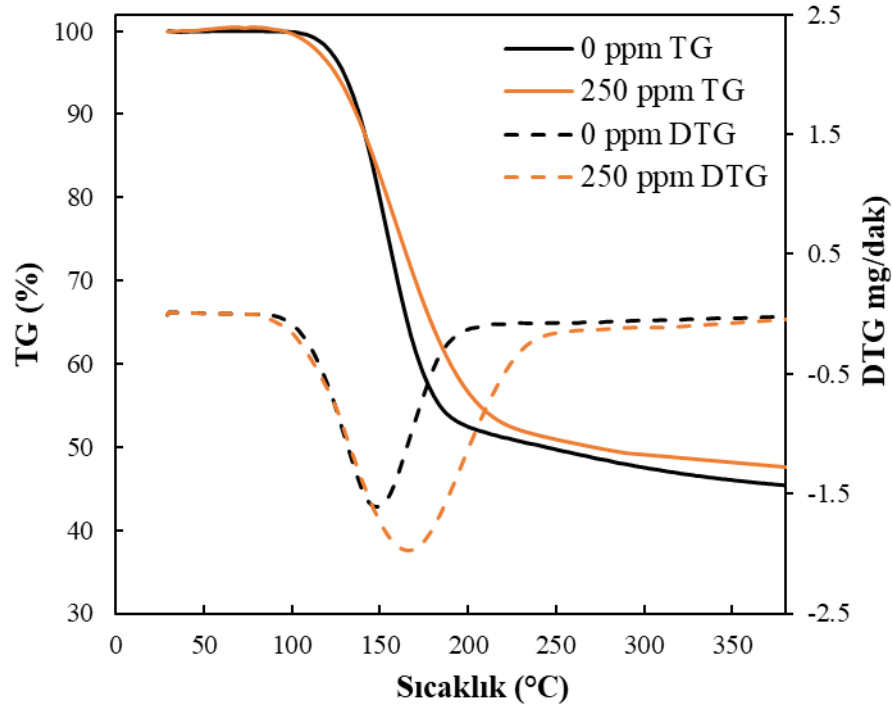
Çizelge 1. Filtrasyon analiz sonuçları.

Table 1. Filtration analysis results

Konsantrasyon (ppm)	Spesifik kek direnci (m/kg)	Filtrasyon hızı (m <sup>3</sup> /s)
0	$4,72 \times 10^9$	$0,36 \times 10^{-6}$
100	$2,29 \times 10^9$	$1,11 \times 10^{-6}$
250	$1,03 \times 10^9$	$1,26 \times 10^{-6}$

#### Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis)

Bu çalışmada, saf ortamda ve 250 ppm süksinik asit varlığında elde edilen kristallerinin termal bozunma davranışı 10 °C/dak ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen termal analiz işlemi ile incelenmiştir. TG/DTG eğrileri Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Saf ortamda ve süksinik asit varlığında elde edilen struvit kristallerinin TG/DTG eğrisi.

Figure 7. TG/DTG curves of the struvite crystals obtained with and without the succinic acid.

Bu sonuçlar incelendiğinde hem saf ortamda hem de 250 ppm süksinik asit varlığında elde edilen struvit kristallerinin termal bozunma sürecinin literatür ile uyumlu olarak tek adımda gerçekleştiği görülmüştür. Meydan gelen kütle kaybı su ve amonyağın eş zamanlı olarak bozunmasından kaynaklanmaktadır (Zhou ve diğ., 2015).

### 3.6. Kinetik ve Termodinamik Analiz (Kinetic and Thermodynamic Analysis)

Saf ortamda ve süksinik asit varlığında elde edilen struvit kristallerinin termal bozunma kinetiği ve termodinamiği Coats-Redfern (Coats ve Redfern, 1964) modeli kullanılarak incelenmiştir. Arrhenius eşitliğinden türetilen Coats-Redfern modeli, aktivasyon enerjisi, reaksiyon mertebesi ve frekans faktörünün birlikte hesaplanmasına olanak sağlamakta olup eşitlikler 4 ve 5’de verilmiştir.

$n \neq 1$  için;

$$\ln \left[ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

Farklı  $n$  değeri için  $1/T$  ye karşılık  $\ln \left[ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right]$  grafiğe çizildiğinde grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi,  $E$ , kesiminde ise  $\ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \right]$  değeri ile frekans faktörü hesaplanır.

$n=1$  için;

$$\ln \left[ -\ln \frac{1-\alpha}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

$1/T$  ye karşılık  $\ln \left[ -\ln \frac{1-\alpha}{T^2} \right]$  grafiğe çizildiğinde grafiğin eğiminden  $-E/R$  değeri kesiminden ise  $\ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \right]$  değeri hesaplanır.

Kinetik analize ek olarak termodinamik hesaplamalar için entalpi değişimi ( $\Delta H$ ), Gibbs serbest entalpi değişimi ( $\Delta G$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) Eşiklik 6-8 kullanılarak hesaplanmıştır (Eyring, 1935; Evans ve Polanyi, 1935).

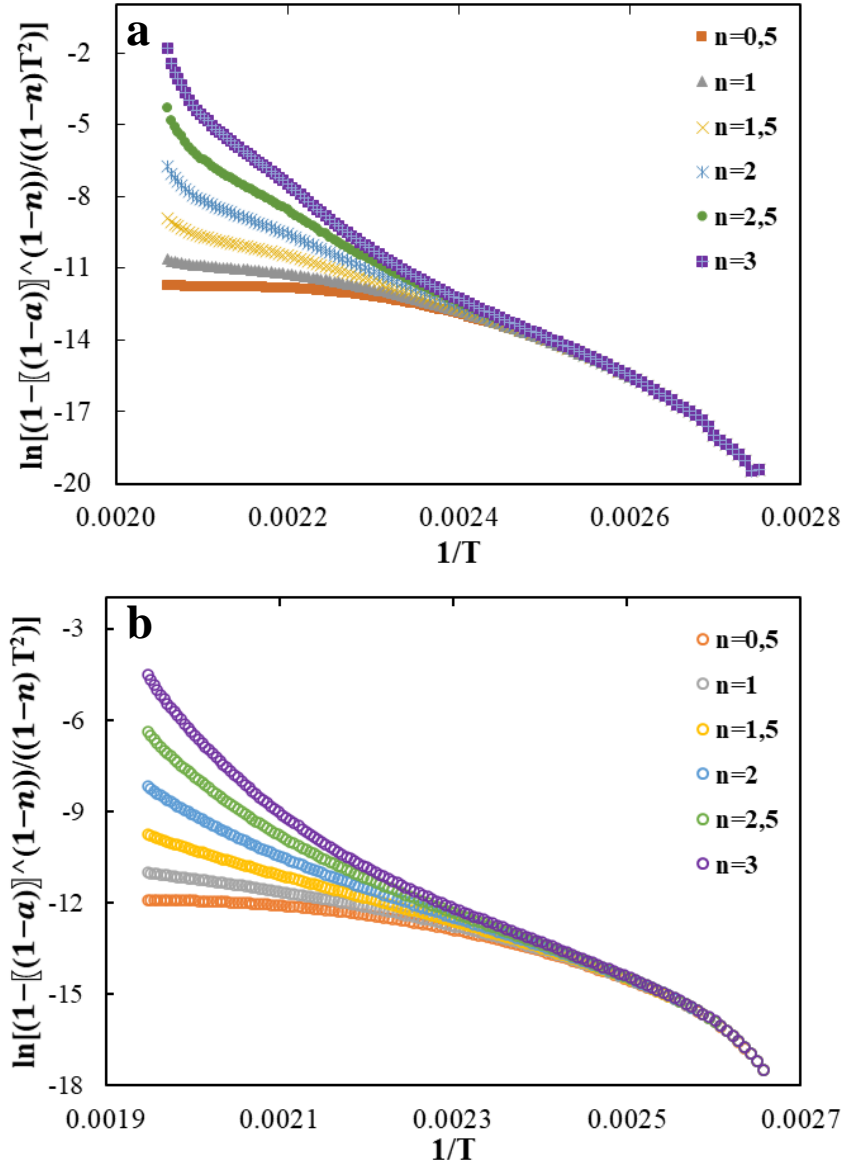
$$\Delta H = E - RT_{\max} \quad (6)$$

$$\Delta G = E + RT_{\max} \ln \left( \frac{K_B T_{\max}}{hA} \right) \quad (7)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - T\Delta G}{T_{\max}} \quad (8)$$

Verilen eşitliklerde  $h$  Plank sabitini,  $K_B$  Boltzman sabitini ve  $T_{\max}$  DTG eğrisinden elde edilen maksimum pik sıcaklığını ifade etmektedir.

İlk olarak struvit kristallerinin termal bozunma sürecindeki reaksiyon derecesi belirlenmiş ve grafikler Şekil 8’de verilmiştir.



**Şekil 8.** Saf ortamda (a) ve süksinik asit (b) varlığında elde edilen struvit kristalleri için  $\ln\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2}\right) - 1/T$  grafiği.

*Figure 8.* Plos of  $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2}\right]$  to  $1/T$  for the struvite crystals obtained with and without the succinic acid.

Her iki ortam için de reaksiyon mertebeleri farklı  $n$  değerleri için elde edilen sonuçların  $R^2$  değerlerinin karşılaştırılmasıyla 2 olarak hesaplanmıştır. Bu değer kullanılarak hesaplanan kinetik ve termodinamik analiz sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Coats-Redfern modeli kullanılarak hesaplanan kinetik ve termodinamik analiz sonuçları.**Table 2.** The results of calculated kinetic and thermodynamic parameters using Coats-Redfern.

Konsantrasyon (ppm)	Reaksiyon mertebesi	E (kJ/mol)	A (dak <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)
0	2	134,5	$8,01 \times 10^{16}$	91,09	121,70	-0,07
250	2	92,0	$9,38 \times 10^{10}$	59,10	127,55	-0,16

Çizelge 2 incelendiğinde, struvitin termal bozunması sırasında gerekli olan aktivasyon enerji değeri süksinik asit varlığında azalmıştır. Struvit kristallerinin termal bozunması için hesaplanan pozitif  $\Delta H^\circ$  değerleri struvitin bozunma sürecinin endotermik olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, hesaplanan pozitif  $\Delta G^\circ$  ve negatif  $\Delta S^\circ$  değerleri bu sürecin termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleşmeyen, dışarıdan enerjiye ihtiyaç duyan bir proses olduğunu göstermiştir.

### SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, dikarboksilik bir asit olan süksinik asidin struvit kristalizasyonuna etkisi incelenmiş ve termal bozunma süreci Coast-Redfern kinetik modeli kullanılarak değerlendirilmiştir. XRD ve FTIR sonuçları, hem saf hem de süksinik asit varlığında elde edilen kristallerin ortorombik yapıya sahip struvit kristalleri olduğunu göstermiştir. Zeta potansiyeli ölçüm sonuçlarına göre struvit kristallerinin yüzey yükleri süksinik asit varlığında daha negatif hale gelmiştir. SEM analizi sonuçları, kristalizasyon ortamında bulunan süksinik asidin kristal morfolojisinde ve boyutunda değişikliklere neden olduğunu göstermiştir. Saf ortamda elde edilen kristallerden farklı olarak daha boşluklu, kompakt, aglomerasyon eğilimi az struvit kristalleri elde edilmiştir. Filtrasyon analiz sonuçları, süksinik asit varlığında struvit kristallerinin filtrasyon hızının arttığını, spesifik kek direnci değerinin düştüğünü göstermiştir. Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, struvitin termal bozunma sürecinin endotermik olduğu ve bozunma süreci için gerekli minimum enerji ihtiyacının süksinik asit varlığında azaldığı belirlenmiştir.

### SEMBOLLER (SYMBOLS)

A	: Frekans faktörü (dak <sup>-1</sup> )
$\beta$	: Isıtma hızı (°C/dak)
$\alpha$	: Dönüşüm
E	: Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
n	: Reaksiyon mertebesi
T	: Sıcaklık (K)
$\Delta G$	: Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
$\Delta H$	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
$\Delta S$	: Entropi değişimi (J/mol.K)

### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akyol, E. Öner M., 2014, "Controlling of morphology and polymorph of calcium oxalate crystals by using polyelectrolytes", *Journal of Crystal Growth*, 401, 260-265.
- Bouropoulos, N.C., Koutsoukos, P.G., 2000, "Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions", *Journal of Crystal Growth*, 213(3-4), 381-388.
- Coats, A.V., Redfern, J.P., 1964, "Kinetic parameters from thermogravimetric data", *Nature*, 201, 68-69.
- Eyring, H. 1935, "The activated complex in chemical reactions", *J. Chem. Phys.*, 3, 107-115.
- Evans, M.G., Polanyi, M., 1935, "Some applications of the transition state method to the calculation of

- reaction velocities, especially in solution", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 31, 875-894.
- Fattah, K.P., 2012, "Assessing Struvite Formation Potential at Wastewater Treatment Plants", *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(6), 548-552.
- Foletto, E.L., dos Santos, W.R.B., Mazutti, M.A., Jahn, S.L., Gündel, A., 2013, "Production of struvite from beverage waste as phosphorous source", *Mat. Res.*, 16, 242-245
- Harrison, M.L.L., Johns, M.L.R., White, E.D.T., Mehta, C.G.M., 2011, "Growth rate kinetics for struvite crystallisation", *Chemical Engineering Transactions*, 25, 309-314.
- Holdich, R.G., 1990, "Rotary Vacuum Filter Scale-up Calculations – and the use of Computer Spreadsheets", *Filtration & Separation*, 27(6), 435-439.
- Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Jefferson, B., Parsons, S.A., 2007, "Agglomeration of struvite crystals", *Water Research*, 41(2), 419-425.
- Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Parsons, S.A., 2005, "Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity", *Journal of Crystal Growth*, 283, 514-522.
- Neethling, J. B., Benisch, M. 2004, "Struvite control through process and facility design as well as operation strategy", *Water Science and Technology*, 49(2), 191-199.
- Perwitasari, D.S., Edahwati, L., Sutiyono, S., Muryanto, S., Jamari, J., Bayuseno, A.P., 2017, "Phosphate recovery through struvite-family crystals precipitated in the presence of citric acid: mineralogical phase and morphology evaluation", *Environmental Technology*, 38(22), 2844-2855.
- Polat, S., Görener, S., Sayan, P., 2021, "Assessment of the effects of acetic, oxalic, and tricarballic acids on struvite crystallization: characterisation and kinetic studies", *Indian Chemical Engineer*, 63(3), 324-337.
- Song, Y., Dai, Y., Hu, Q., Yu, X., Qian, F., 2014, "Effects of three kinds of organic acids on phosphorus recovery by magnesium ammonium phosphate (MAP) crystallization from synthetic swine wastewater", *Chemosphere*, 101, 41-48.
- Tansel, B., Lunn, G., Monje, O., 2018, "Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions", *Chemosphere*, 194, 504-514.
- Wada, N., Kanamura, K., Umegaki, T., 2001, "Effects of carboxylic acids on the crystallization of calcium carbonate", *Journal of Colloid and Interface Science*, 233(1), 65-72.
- Wei, L., Hong, T., Li, X., Li, M., Zhang, Q., & Chen, T., 2019, "New insights into the adsorption behavior and mechanism of alginic acid onto struvite crystals", *Chemical Engineering Journal*, 358, 1074-1082.
- Yan, H., Shih, K., 2016, "Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis", *Water Research*, 95, 310-318.
- Zhang, Q., Zhao, S., Ye, X., Xiao, W., 2016, "Effects of organic substances on struvite crystallization and recovery", *Desalination and Water Treatment*, 57(23), 10924-10933.
- Zhou, Z., Hu, D., Ren, W., Zhao, Y., Jiang, L. M., & Wang, L., 2015, "Effect of humic substances on phosphorus removal by struvite precipitation", *Chemosphere*, 141, 94-99.



## Pd/TiO<sub>2</sub> KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE SODYUM BORHİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ

<sup>1</sup>Fahriye DÖNMEZ , <sup>2</sup>Nezihe AYAS 

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, TÜRKİYE  
<sup>1</sup>fahriyedonmez@eskisehir.edu.tr, <sup>2</sup>nazcan@eskisehir.edu.tr

(Geliş/Received: 20.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 08.11.2021)

**ÖZ:** Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen ve artan enerji talebine sürdürülebilir bir çözüm olabilecek çevre dostu bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojenin depolanması ve iletimi için metal borhidürler depolama kapasiteleri ile öne çıkmaktadır. Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörü sentezlenmiş ve X-Işınları difraktometresi (XRD), Brunauer, Emmett-Teller (BET), X-Işınları Floresans (XRF) ve Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X-Işınları (SEM-EDX) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörün aktivite çalışmaları hidrojen üretmek amacıyla NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonunda gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma koşulları 100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH olarak belirlenmiş ve üç farklı reaksiyon sıcaklığı (20, 40 ve 60 °C) denenmiştir. En yüksek hidrojen verimi (%100) ve hidrojen üretim hızı (102 mL/g<sub>kat</sub>.dk) 60 °C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir. Katalizörün tekrar kullanılabilirlik testlerinde ilk 4 kullanımdan sonra aktivitesinde azalma olduğu gözlenmiştir. NaBH<sub>4</sub> hidrolizi reaksiyonuna n. derecede reaksiyon kinetiği modeli uygulanarak reaksiyon hız derecesi 0,7 olarak belirlenmiştir. Arrhenius eşitliği ile aktivasyon enerjisi 33,23 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Sol-jel, Pd/TiO<sub>2</sub>, Sodyum borhidür, Hidroliz, Hidrojen

### Synthesis of Pd/TiO<sub>2</sub> Catalyst and Determination of Its Activity in Hydrogen Production from Sodium Borohydride

**ABSTRACT:** Hydrogen is an environmentally friendly energy carrier that can be a sustainable solution to the increasing energy demand, produced from renewable energy sources. For the storage and transmission of hydrogen, metal borohydrides stand out with their hydrogen storage capacities. In this study, Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst was synthesized by sol-gel method and characterized by X-Ray Diffractometry (XRD), Brunauer, Emmett-Teller (BET), X-Ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscope- Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX) techniques. The activity studies of the synthesized catalyst were carried out in the hydrolysis reaction of NaBH<sub>4</sub> to produce hydrogen. Experimental studying conditions were determined as 100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg catalyst, 5 mL 0.25 M NaOH and three different reaction temperature parameters (20, 40 and 60 °C) were tested. The highest hydrogen yield (100%) and hydrogen production rate (102 mL/g<sub>cat</sub>.min) were obtained at 60 °C reaction temperature. In the reusability tests of the catalyst, a decrease in activity was observed after the first 4 uses. By applying the nth order reaction kinetics model to the NaBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction, the reaction rate degree was determined to be 0.7. The activation energy was calculated as 33.23 kJ/mol with the Arrhenius equation.

**Keywords:** Sol-gel, Pd/TiO<sub>2</sub>, Sodium borohydride, Hydrolysis, Hydrogen



## GİRİŞ (INTRODUCTION)

21. yüzyıldan günümüze her yıl sürekli olarak artan küresel enerji talebi fosil yakıtlar ile sağlanmakta ve bu durum ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır (Xu ve Liu, 2021). Artan fosil yakıt tüketiminin, ciddi enerji krizlerine ve ekolojik çevrenin bozulmasına yol açtığı düşünüldüğünde, sürdürülebilir, temiz ve verimli enerji kaynaklarının araştırılmasına yönelik çalışmalar son derece önem kazanmaktadır (Kılınç ve Şahin, 2019, Shi ve diğ., 2019, Zhang ve diğ., 2021). Hidrojen, birim kütle başına enerji yoğunluğu yüksek (143 kJ/mol), verimli, güvenli ve temiz bir enerji taşıyıcısıdır. Ayrıca yenilenebilir birçok kaynaktan üretilmesi, çevre dostu olması, büyük miktarda enerjiyi depolaması ve iletilmesi gibi üstün özelliklere sahip olması nedeniyle geleneksel fosil yakıtların yerini alabilecek umut verici bir enerji kaynağı olarak kabul edilir (Shi ve diğ., 2019, Uzundurukan ve Devrim, 2019, Xu ve Liu, 2021, Zhang ve diğ., 2020).

Hidrojenin üretimi ve depolanması, hidrojenin gelişimini sınırlandıran iki önemli problemdir (Wang ve diğ., 2020, Xu ve Liu, 2021, Zhang ve diğ., 2021). Günümüzde ticari hidrojen gazı genellikle kömür, doğal gaz ve petrol gibi yenilenemeyen kaynaklardan sağlanmaktadır. Hidrojen üretimi için diğer yöntemler arasında suyun elektrolizi, hidrojen içeren malzemelerin (amin, hidrürler, vb.) ayrışması veya hidrolizi, güneş enerjisiyle çalışan fotokatalitik hidrojen üretimi ve biyo-hidrojen üretimi yer alır (Zhang ve diğ., 2020). Hidrojenin güvenli ve etkili bir biçimde depolanması bir diğer önemli engeldir. Depolama yöntemleri oldukça çeşitlendirilmiştir ancak temelde fiziksel bazlı ve malzeme bazlı olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Malzeme bazlı yöntemler hidrojenin hem depolanabilir hem de ihtiyaç duyulduğu anda üretilmesi olmasından kaynaklı ilgi görmüştür (Kılınç ve Şahin, 2019, Uzundurukan ve Devrim, 2019). Bu sorunların üstesinden gelmek için, hidrojen depolama kaynaklarından biri, mükemmel hidrojen kararlılığına ve hidrojen kapasitesine sahip olan kompleks hidrürler ve metal hidrürlerdir (Kılınç ve Şahin, 2019). Hidrojen depolamak ve üretmek için NaBH<sub>4</sub> (Çolak ve diğ., 2021, Li ve diğ., 2021), LiBH<sub>4</sub> (Chen ve diğ., 2020, Kojima ve diğ., 2004, Weng ve diğ., 2011), LiH (Gislon ve Prosini, 2011) ve NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> (Akbayrak ve diğ., 2019, Li ve diğ., 2020) gibi bileşikler araştırılmıştır.

NaBH<sub>4</sub>, yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olması (kütlece %10,8), toksik olmaması ve elde edilen hidrojenin yüksek saflığı nedeniyle ideal bir hidrojen depolama malzemesi olarak ilgi çekmektedir. Ayrıca, NaBH<sub>4</sub>'ün alkali çözeltisindeki yüksek kararlılığı, taşınmasını da güvenli hale getirir (Zhang ve diğ., 2021). NaBH<sub>4</sub> alkali çözeltisinde kararlı olmasına rağmen suda hidrolize olabilir. Ancak, kendi kendine hidroliz reaksiyonu oldukça yavaş olduğundan, reaksiyonun kontrolünü sağlamak için uygun katalizör tipi ve miktarı gereklidir (Shi ve diğ., 2019, Uzundurukan ve Devrim, 2019). NaBH<sub>4</sub> hidroliz reaksiyonu Tepkime 1 ile verilmektedir.



Tepkime 1'de görüldüğü gibi NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonu tek yönlü bir reaksiyondur ve 4 mol H<sub>2</sub> açığa çıkar. Ayrıca, tek yan ürün olarak sodyum metaborat (NaBO<sub>2</sub>) suda çözünür ve çevreye zararsızdır (Uzundurukan ve Devrim, 2019, Zhang ve diğ., 2020). NaBH<sub>4</sub> hidrolizinin reaksiyon hızını etkileyen faktörler arasında sıcaklık, pH değeri, katalizör ve su oranı bulunmaktadır. Kararlı bir hidrojen üretim hızı ve yüksek hidrojen verimi elde etmek için yukarıdaki faktörlerin incelenmesi gerekir. Bu faktörler arasında, reaksiyon sıcaklığı, hidrojen üretim hızı üzerinde büyük bir etki gösterir. Reaksiyon sıcaklığı yükseldikçe, daha yüksek bir hidrojen üretim hızı elde edilir ve NaBH<sub>4</sub>'ün dönüşümü %100'e ulaşır. Bu nedenle, reaksiyon sıcaklığı, NaBH<sub>4</sub> hidrolizi yoluyla hidrojen üretimi için dikkatle incelenmesi ve kontrol edilmesi gereken önemli bir faktör olarak kabul edilir (Kao ve diğ., 2018). Bir diğer önemli faktör olan katalizör, hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisini azaltmak, reaksiyon hızını arttırmak ve reaksiyon sürecini kontrol etmek için önemli bir rol oynar. Bu nedenle, oldukça aktif bir katalizör geliştirmek, NaBH<sub>4</sub> hidrolizi ile hidrojen üretimi için önemlidir (Lee ve diğ., 2019, Zhang ve diğ., 2021, Zhang ve diğ., 2020).

NaBH<sub>4</sub>'ün hidrolizini katalize etmek ve reaksiyonu hızlandırmak için aktif metal olarak Pd (Huff ve diğ., 2018, Patel ve diğ., 2008, Xu ve Liu, 2021), Ru (Crisafulli ve diğ., 2011, Dönmez ve Ayas, 2018, Tuan ve Lin, 2018, Zou ve diğ., 2011), Pt (Dai ve diğ., 2019), Rh (Netskina ve diğ., 2014), Ni (Dönmez ve Ayas, 2018, Dönmez ve Ayas 2021, Kiren ve Ayas 2021), Co (Lu ve diğ., 2012) olmak üzere bir dizi katalizör geliştirilmiştir. Katalizör tasarımının önemli diğer bir bileşeni olan destek malzemeleri, aktif bileşenler için yüzey alanı sağlamasının yanı sıra, katalizörün mekanik özelliklerini iyileştirir ve daha uzun süreli kullanımına olanak tanır. Katalizörlerin destek bileşeni olarak birçok gözenekli malzeme kullanılabilir. Kullanılan destek malzemelerine örnek olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, aktif karbon, killer ve bazı seramik yapılar verilebilir (Selvitepe ve diğ., 2019). Bunların arasında TiO<sub>2</sub>, gözenekli yüzeyi, yüksek termal kararlılığı ve mekanik mukavemeti nedeniyle iyi bilinen bir heterojen katalizör desteğidir. TiO<sub>2</sub> destekli katalizörlerin, TiO<sub>2</sub> nano parçacıklarının yüksek termal ve kimyasal kararlılığı nedeniyle üstün özelliklere sahip olduğu bilinmektedir (Kılınç ve Şahin, 2019).

Bu çalışmada TiO<sub>2</sub> destekli Pd katalizörü sol-jel yöntemi ile ilk kez sentezlenmiş ve XRD, BET, XRF ve SEM-EDX ile karakterize edilmiştir. Katalizörün aktivite çalışmaları NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz yoluyla hidrojen üretiminde test edilmiş ve kinetik çalışması n. derece reaksiyon kinetiği modeli ile incelenmiştir.

## MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

### Materyal (Material)

Titanyum (IV) isopropoksit (TTIP, %98, Sigma-Aldrich), paladyum (II) nitrat dihidrat (%40, Merck), sodyum borhidrür (%98,0, Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH, %98,8, VWR Chemicals) ve nitrik asit (HNO<sub>3</sub>, %68, VWR Chemicals) ve saf su herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

### Katalizör Sentezi (Catalyst Synthesis)

Aktif metal yükleme miktarı kütlece %5 olan Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörü sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Aktif metal öncüsü olarak Paladyum (II) nitrat dihidrat, destek materyali olarak TTIP kullanılmıştır. H<sub>2</sub>O/TTIP oranı molce 200:1 olan çözelti hazırlamak için gerekli saf suya pH:3 olana kadar kütlece %68'lik HNO<sub>3</sub> damla damla eklenmiştir. Daha sonra çözeltiye damla damla TTIP ilave edilmiş ve çözelti 24 saat boyunca 2000 rpm karıştırma hızında karıştırılarak saydam bir çözelti elde edilmiştir. Daha sonra, %5 Pd olacak şekilde tartılan paladyum (II) nitrat dihidrat, 10 mL saf su içinde çözdürülmüş ve çözeltiye ilave edilmiştir. Yeni çözelti 6 saat karıştırılmış, yaşlandırma için oda sıcaklığında 48 saat tutulmuş ve daha sonra 105 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra partikül boyutu küçültülerek 300 mL/dk kuru hava akışında 5 saat boyunca 600 °C'de kalsine edilmiştir. Katalizör, hidroliz deneylerinde kullanılmadan önce, 30 dakika süreyle H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 300 mL/dk akış hızında indirgenmiştir.

### Katalizör Karakterizasyonu (Catalyst Characterization)

Katalizörün kristal özellikleri 40 kV gerilim ve 30 mA akımda çalışan Rigaku Rint 2200 model XRD cihazı ile araştırılmıştır. Çekimlerde X-ışını kaynağı olarak Cu-K $\alpha$  kullanılmıştır. Analizler, 2 $\theta$ =15-85° arasında, 0,02°'lik bir tarama açısında ve 4°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. XRD verilerinden yararlanarak katalizörün ortalama kristal boyutu Eşitlik 1'de verilen Scherrer Denklemi ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Burada D; kristal boyutu (nm),  $\lambda$ ; X ışınının dalga boyu (nm),  $\beta$ ; pik genişliği (radyan),  $\theta$ ; X ışını ile düzlem arasındaki açı (derece), K; düzeltme faktörüdür.

Katalizör yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek çapı hakkında bilgi edinmek amacıyla BET analizleri, Micromeritics-ASAP 2020 model analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Katalizör analiz öncesi 300 °C'de gaz uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Katalizörün mikro yapısı Zeiss Supra 50VP marka SEM cihazı ile incelenmiştir. Katalizörün elementel bileşimi ve dağılımı EDX analizi ile belirlenmiştir.

Katalizörün elementel analizi Rigaku ZSX model bir XRF cihazı ile yapılmıştır ve kütlece bileşen oranı elde edilmiştir.

### Aktivite Çalışması (Activity Study)

Katalizörün aktivitesi önceki çalışmalarımızda verilen deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Dönmez ve Ayas, 2018, Dönmez ve Ayas 2021). NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonu, 250 mL hacimli üç boyunlu cam balon içinde gerçekleştirilmiş ve sistem bir su banyosu ve manyetik bir karıştırıcı ile donatılmıştır. İlk olarak, katalizör cam balona yerleştirilmiştir. Reaksiyonda ani gaz çıkışının engellenmesi için, NaBH<sub>4</sub>, 0,25 M NaOH çözeltisi ile alkali hale getirilmiş, katalizör üzerine eklenerek cam balonun kapağı kapatılmıştır. Reaksiyon boyunca üretilen hidrojen gazı, hacim değiştirme yöntemiyle ölçülmüş ve zamana bağlı olarak kaydedilmiştir. Birim zamanda ölçülen hidrojen gazının hacmi, kullanılan katalizörün 1 gramı için 1 dakikada üretilebilecek hidrojen gazının hacmine (mL/g<sub>kat.dk</sub>) dönüştürülmüştür.

Verim üretilen hidrojenin, tepkime stokiyometrisine göre üretilmesi gereken hidrojen miktarına oranı olarak Eşitlik 2'ye göre hesaplanmıştır.

$$\text{Hidrojen Verimi} = \frac{\text{Üretilen hidrojen hacmi}}{\text{Teorik hidrojen hacmi}} \times 100 \quad (2)$$

### Kinetik Çalışma (Kinetic Study)

NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonunu değerlendirmek için n. derece kinetik reaksiyon modeli kullanılmıştır. Reaksiyon sırasında belirli bir zamanda NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu (C<sub>A</sub>) Eşitlik 3 ile hesaplanır.

$$C_{NaBH_4} = C_{NaBH_4,0} \left( 1 - \frac{V_{H_2}}{V_{H_2max}} \right) \quad (3)$$

Burada C<sub>NaBH<sub>4,0</sub></sub>; NaBH<sub>4</sub>'ün başlangıç konsantrasyonudur, V<sub>H<sub>2</sub>max</sub>; üretilmesi gereken maksimum hidrojen hacmidir ve V<sub>H<sub>2</sub></sub>, üretilen hidrojenin hacmidir (Ke ve diğ., 2015).

### Sıfıncı derece reaksiyon kinetiği (Zero-order reaction kinetics)

Sıfıncı derece reaksiyon modelinde, reaksiyon hızı konsantrasyondan bağımsızdır ve NaBH<sub>4</sub> tüketim hızı, reaksiyon hızı sabitine eşittir. Sıfır dereceli kinetik kesikli reaktör için Eşitlik 4 ile tanımlanır:

$$\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = -r_{NaBH_4} = k \quad (4)$$

Burada C<sub>NaBH<sub>4</sub></sub>; NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu, r; reaksiyon hızı, k; reaksiyon hızı sabitidir. Eşitlik 4'ün integralinin alınmasıyla Eşitlik 5 elde edilir.

$$C_{NaBH_4,0} - C_{NaBH_4} = kt \quad (5)$$

Zaman – C<sub>NaBH<sub>4,0</sub></sub>–C<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> grafiğinin düz olarak elde edilmesi, reaksiyonun sıfıncı derece kinetik modele uygunluğunu gösterir ve grafiğin eğimi reaksiyonun k hız sabitini verir.

### Birinci derece reaksiyon kinetiği (First order reaction kinetics)

Kesikli reaktör için birinci dereceden kinetik Eşitlik 6 ile tanımlanır:

$$\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = -r_{NaBH_4} = kC_{NaBH_4} \quad (6)$$

Eşitlik 6'nun integralinin alınmasıyla Eşitlik 7 elde edilir.

$$\ln \frac{C_{NaBH_4,0}}{C_{NaBH_4}} = kt \quad (7)$$

Zaman –  $\ln(C_{A0}/C_A)$  grafiğinin düz çizgi olması, birinci dereceden kinetik model uygun olduğunu gösterir ve grafiğin eğimi, reaksiyonun k hız sabitini verir (Bozkurt ve diğ., 2019, Ke ve diğ., 2015).

### n. derece reaksiyon kinetiği (n<sup>th</sup>-order reaction kinetics)

Kesikli reaktör için n. derece kinetik modeli Eşitlik 8 ile tanımlanır.

$$\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = -r_{NaBH_4} = k C_{NaBH_4}^n \quad (8)$$

Eşitlik 8 sadeleştirilerek, Eşitlik 9 elde edilir.

$$(C_{NaBH_4}^{1-n}) = (n - 1)kt + C_{NaBH_4}^{1-n} \quad (n \neq 1) \quad (9)$$

Zaman –  $C_{NaBH_4}^{1-n}$  çizildiğinde lineer bir grafik elde edilir ve doğrunun eğimi reaksiyon k hız sabitini hesaplamak için kullanılır (Ceyhan ve diğ., 2020).

Reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimini ifade eden Arrhenius Eşitliği, Eşitlik 10 ile verilir.

$$k = Ae^{E_a/RT} \quad (10)$$

Eşitlik 10'un logaritmik hali Eşitlik 11 ile yazılır.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

Burada A ön üstel faktör, T, Kelvin cinsinden sıcaklık, R ideal gaz sabiti ve k hız sabitidir (Uzundurukan ve Devrim, 2019).

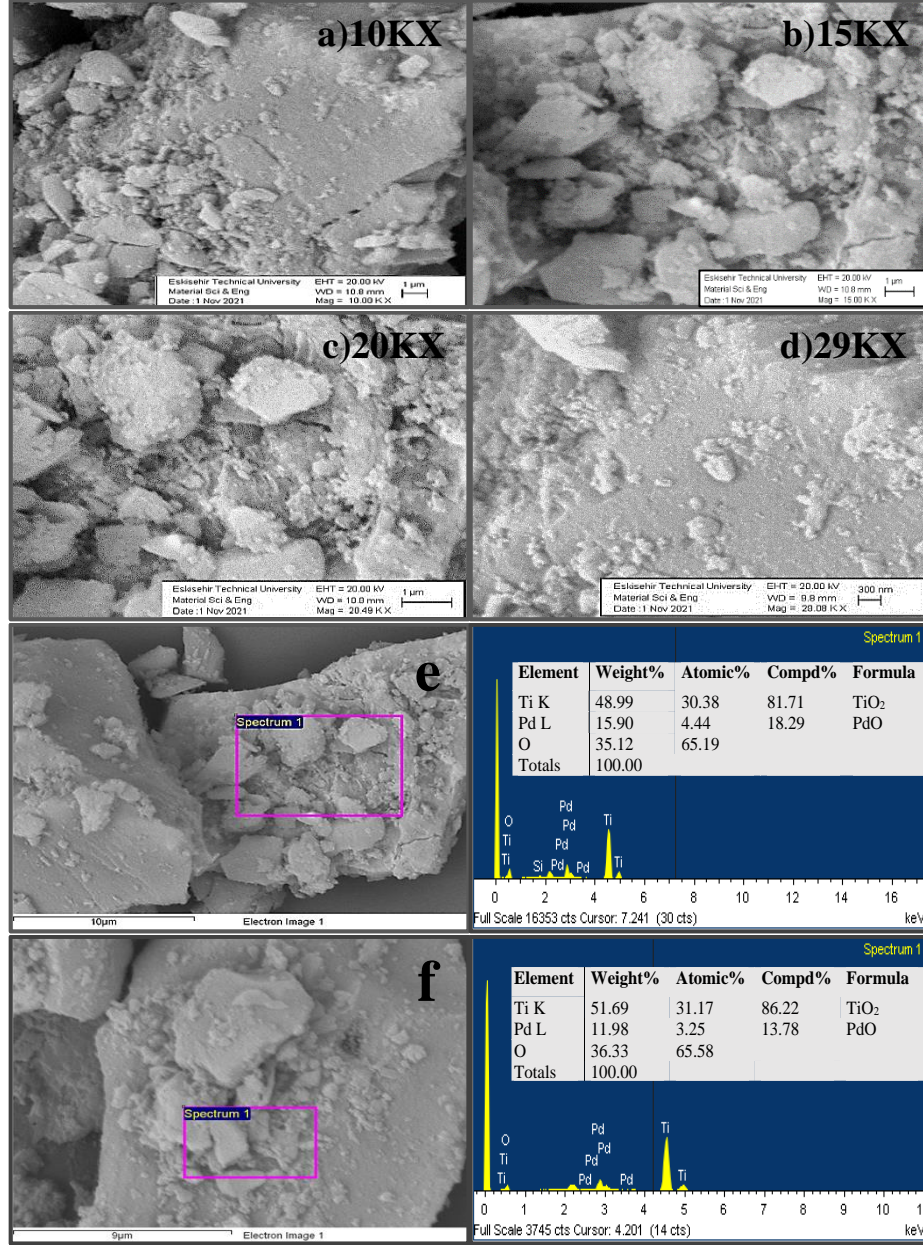
## BULGULAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

### Katalizör Karakterizasyonu (Catalyst Characterization)

Katalizörün kütle bileşimi XRF analizi ile belirlenmiştir. Sonuçlar katalizördeki PdO yüklemelerinin %4,08 olduğunu göstermiştir. Bu durumda PdO içeriklerinin teorik olarak hesaplanan değere yakın olduğu görülmektedir. XRF analizlerine göre hedeflenen Pd içeriğinin düşük olması, XRF'nin küçük partikül boyutu dağılımından dolayı Pd içeriklerini tespit etmede duyarlı olmamasından kaynaklanabilir.

BET sonuçlarına göre katalizörün yüzey alanı 15,85 m<sup>2</sup>/g, gözenek hacmi 0,09 cm<sup>3</sup>/g ve gözenek boyutu 27,5 nm olarak belirlenmiştir. Genel olarak, bu çalışmada elde edilen yüzey alanı, diğer raporlarla karşılaştırıldığında biraz düşüktür (Babu ve diğ., 2009, García-Zaleta ve diğ., 2016, Liang ve diğ., 2020). Bunun sebebi Pd'nin TiO<sub>2</sub> üzerinde düzgün dağılım göstermediğine atfedilebilir (García-Zaleta ve diğ., 2016). Diğer yandan Özkan ve arkadaşları (1998), tarafından emdirme yöntemi ile hazırlanan Pd/TiO<sub>2</sub> (%2 Pd) katalizörün yüzey alanı 12 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur.

Katalizörün morfolojisi hakkında bilgi edinmek amacıyla farklı büyütme oranlarında SEM analizleri, elementlerin varlığı ve bileşimleri hakkında bilgi edinmek amacıyla EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 1.a-d SEM görüntülerini, Şekil 1.e-f EDX sonuçlarını vermektedir.

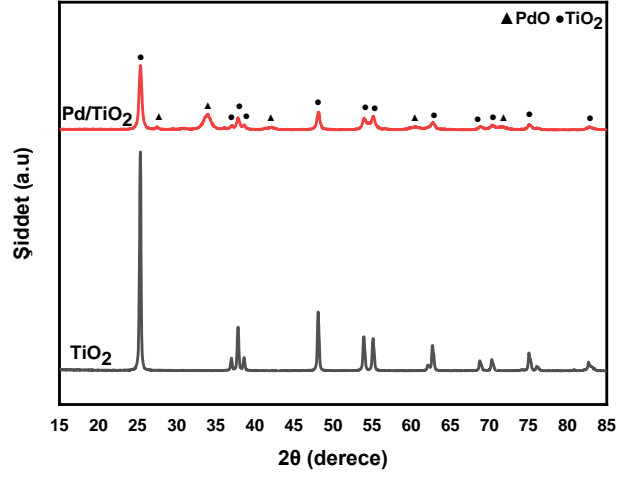


Şekil 1. Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün SEM-EDX görüntüleri

Figure 1. SEM-EDX images of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst

Şekil 1’de verilen SEM görüntüleri Pd’nin TiO<sub>2</sub> yüzeyinde biriktirildiği görülmektedir. Şekil 1.e-f’de verilen EDX sonuçları, sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörde Pd, O ve Ti varlığını göstermektedir ve Pd’nin TiO<sub>2</sub> desteğinin üzerine yüklendiğini doğrulamaktadır. Ayrıca EDX sonuçlarında safsızlık oluşturacak başka elementlerinin tespit edilmediği görülebilir. Farklı iki bölgede tekrarlanan analiz sonuçlarına göre PdO miktarı kütlece %~12-15 arasında değişmiştir ve bu sonuca göre aktif faz homojen bir dağılım göstermiştir. Elementlerin düzgün dağılımı kataliz için faydalıdır. Çünkü katalitik süreçte geniş bir yüzey alanı, daha aktif alanların açığa çıkması anlamına gelir (Nie ve diğ., 2021). Bu çalışmada verilen yapısal ve optik karakterizasyonlar, TiO<sub>2</sub> desteği üzerinde Pd nano parçacıkların varlığını doğrulamıştır.

Katalizörlerin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> destekli Pd katalizörünün XRD deseni Şekil 2’de verilmiştir.



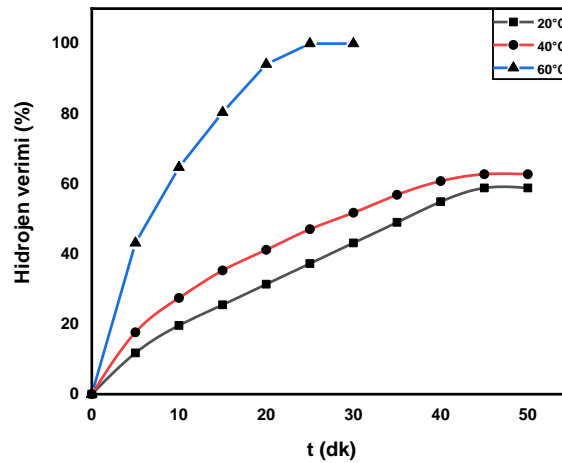
Şekil 2. Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün XRD deseni (▲: PdO, ●: TiO<sub>2</sub>)

Figure 2. XRD pattern of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst (▲: PdO, ●: TiO<sub>2</sub>)

Şekil 2’de verilen XRD desenine göre, TiO<sub>2</sub> karakteristik pikleri ise  $2\theta = 25,36^\circ, 37,92^\circ, 48,12^\circ, 53,84^\circ, 55,20^\circ, 62,92^\circ, 75,16^\circ, 83,08^\circ$  olduğu görülmektedir. TiO<sub>2</sub>’nin anataz ve rutil faz varlığı olmak üzere iki yapısal fazın kombinasyonu olduğu belirlenmiştir (Babu ve diğ., 2009). Ayrıca sentezlenen katalizörde PdO karakteristik piklerinin  $2\theta = 27,64^\circ, 33,5^\circ, 42,48^\circ, 60,48^\circ$  görülmesi, Pd’nin TiO<sub>2</sub> destek maddesi üzerine başarılı bir biçimde yüklendiğini doğrulamaktadır ve SEM-EDX sonuçları ile tutarlıdır. Bununla birlikte Pd yüklemesi ile pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Kristal boyutu Eşitlik 1’de verilen Scherrer formülü kullanılarak 3,56 nm olarak bulunmuştur. Hariharan ve arkadaşları (2019), Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün kristal boyutunu 17 nm olarak bulmuşlardır.

### Aktivite Testi (Activity Test)

Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün aktivitesi 100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH koşulları altında reaksiyon sıcaklığı 20–60 °C arasında değiştirilerek test edilmiştir. Sıcaklığa karşı elde edilen hidrojen verimi sonuçları Şekil 3 ile verilmektedir.



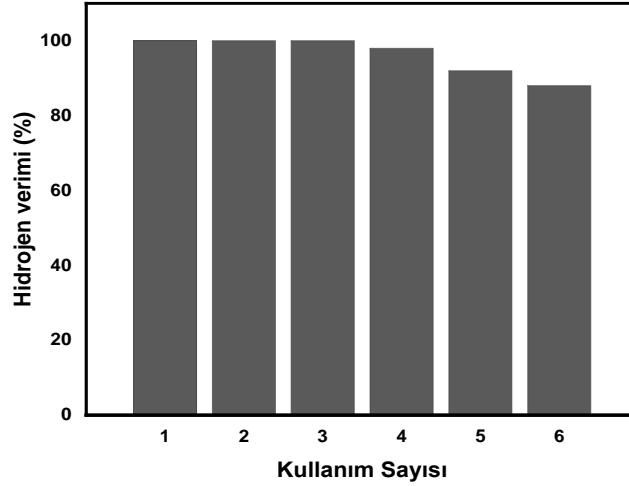
Şekil 3. Reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimine etkisi (100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg %5Pd/TiO<sub>2</sub>, 5 mL 0,25 M NaOH)

Figure 3. Effect of reaction temperature on hydrogen yield (100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg 5%Pd/TiO<sub>2</sub>, 5 mL 0.25 M NaOH)

Şekil 3'e bakıldığında hidroliz sıcaklığının artmasıyla hidrojen üretim hızının önemli ölçüde arttığı açıktır. 20 ve 40 °C'de yakın sonuçlar elde edildiği ancak sıcaklık 60 °C'de ulaştığında reaksiyon süresinin kısaldığı ve verimin arttığı görülmektedir. Sıcaklığın 20 °C'den 40 °C'ye çıkmasıyla hidrojen verimi %58,82'den %62,75'ya %6,68 artış meydana gelirken, sıcaklığın 60 °C olmasıyla hidrojen verimi %62,75'ten %100'e %59,36 artış meydana gelmiştir. Ayrıca reaksiyon süresinin 45 dk'dan 25'ya düştüğü ve buna bağlı olarak hidrojen üretim hızının 33,33 mL/gkat.dk'dan 102 mL/gkat.dk değerine arttığı görülmektedir. Benzer sonuçlar literatürde bildirilmiştir (Bozkurt ve diğ., 2019, Tonbul ve diğ., 2016, Wu ve diğ., 2019).

Literatürde bildirilen çalışmalarda hidrojen üretim hızları Co-Cu-B, 734,4 mL/gkat.dk (Izgi ve diğ., 2016), 23 mL/gkat.dk, Pd/MWCNT (Huff ve diğ., 2018), Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 68,2 mL/gkat.dk (Huang ve diğ., 2012), Co-Ni-P/Pd-TiO<sub>2</sub>, 3780 mL/gkat.dk (Rakap ve diğ., 2011), Pd-Ni-B, 65 mL/gkat.dk (Liu ve diğ., 2013), Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2109 mL/gkat.dk (Bozkurt ve diğ., 2019), Ru/AC, 1840 mL/gkat.dk (Crisafulli ve diğ., 2011) olarak bulunmuştur. Sonuçlar, mevcut çalışmanın hidrojen üretim hızlarının literatürde bulunan sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermiştir. Pd/TiO<sub>2</sub>'nin NaBH<sub>4</sub> hidrolizinden hidrojen üretimi için bir alternatif olduğunu göstermektedir.

Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi amacıyla, ilk hidroliz reaksiyonu tamamlandıktan sonra katalizör saf su ile yıkanmış, 1 gece kurutulmuş ve tekrar kullanılmıştır. Tekrar deneyleri 100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg %5 Pd/TiO<sub>2</sub>, 60 °C, 5 mL 0,25 M NaOH parametrelerinde gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir.



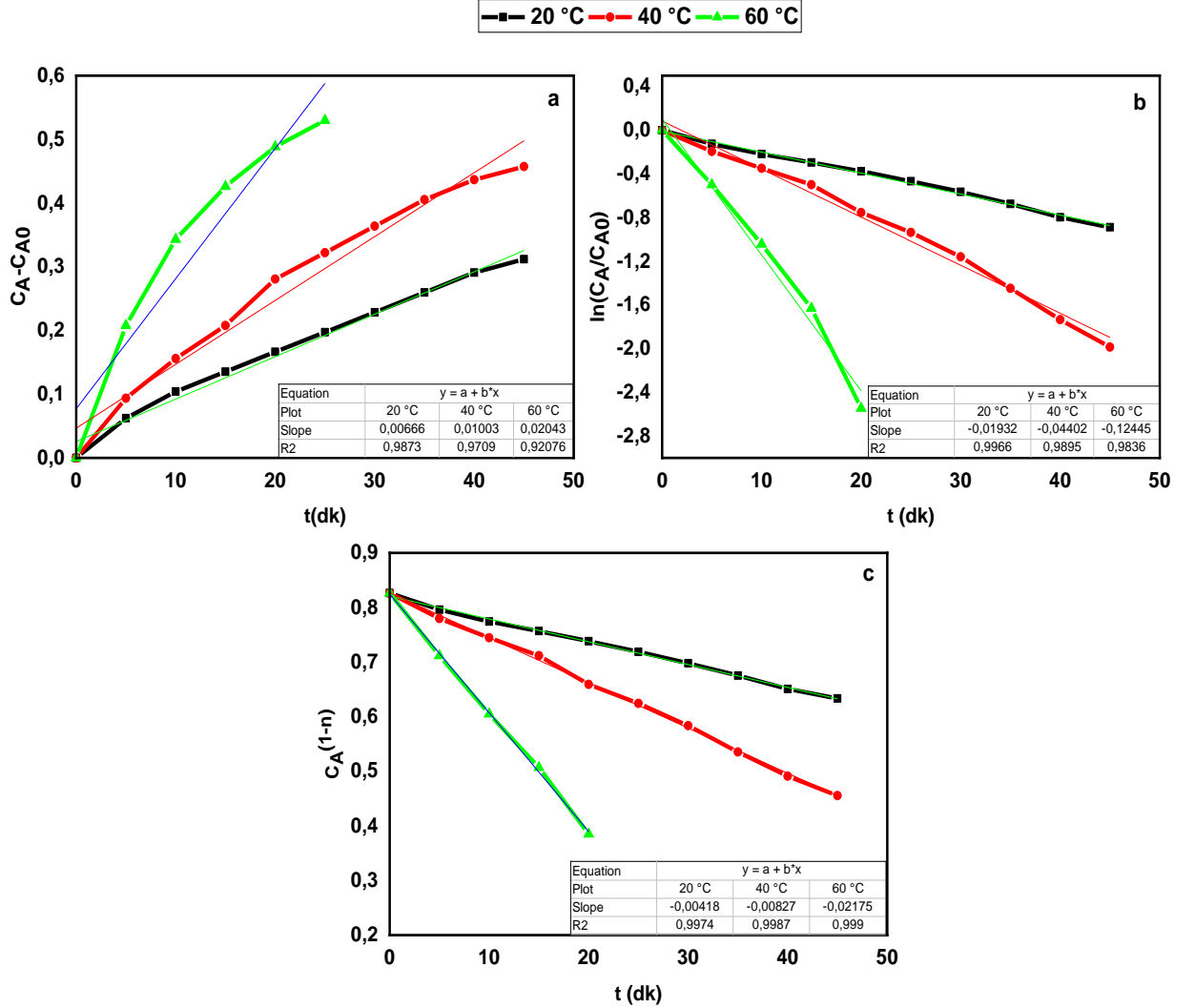
Şekil 4. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği (100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg %5Pd/TiO<sub>2</sub>, 60 °C, 5 mL 0,25 M NaOH)

Figure 4. Reusability of the catalyst (100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg 5%Pd/TiO<sub>2</sub>, 60 °C, 5 mL 0.25 M NaOH)

Şekil 4'te görüldüğü gibi, ilk dört çalışmada benzer aktivite gözlemlenir ve dördüncü çalışmadan sonra hafifçe azalır. Ancak kullanım sayısı arttıkça reaksiyon süresinin 25 dakikadan 50 dakikaya çıkmıştır. Kullanım sayısı 5 ve 6 olduğunda hidrojen verimi sırasıyla %93,50 ve 88,75 olarak elde edilmiştir. Katalitik aktivitedeki azalma ve sürenin uzaması, Tepkime 1'de de görüldüğü gibi tepkime sonunda oluşan sodyum metaboratın katalizör yüzeyinde derişiminin artmasıyla katalizörün aktifliğini kaybettirmesine bağlanabilir (Rakap ve diğ., 2011). Bu aktivite kaybına rağmen, Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün katalitik olarak aktif olduğu ve geliştirilebilir olduğu sonucuna varılabilir. Rakap ve arkadaşları (2011), Co-Ni-P/Pd-TiO<sub>2</sub> katalizörü ile yaptığı tekrarlanabilirlik çalışmalarında 5. döngüde hidrojen verimi %86,4 olarak bulmuştur. Ugale ve arkadaşları (2021), C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalizörü ile yapılan çalışmada ilk kullanımdan sonra sürenin 30 dk'dan 50 dk'ya arttığını bildirmiştir. Kılınç ve Şahin (2019), TiO<sub>2</sub> destekli Cu bazlı kompleks katalizörü ile yaptıkları tekrarlanabilirlik çalışmalarında, 5. kullanımdan sonra katalizörün aktivitesini %93 olarak koruduğunu bildirmiştir. Zhang ve arkadaşları (2021), karbon nanokür destekli Pt-Co katalizörünü 5 kullanıma kadar değerlendirmiş ve her kullanımdan sonra aktivesinin azaldığı sonucuna ulaşmıştır.

### Kinetik Çalışma (Kinetic Study)

Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörü için farklı sıcaklıklarda zamana karşı tepkimeye giren NaBH<sub>4</sub> mol sayısı verilerine sıfırncı, birinci ve n. mertebe kinetik model denklemleri uygulanmış ve model grafikleri sırasıyla Şekil 5.a-c' de verilmiştir.



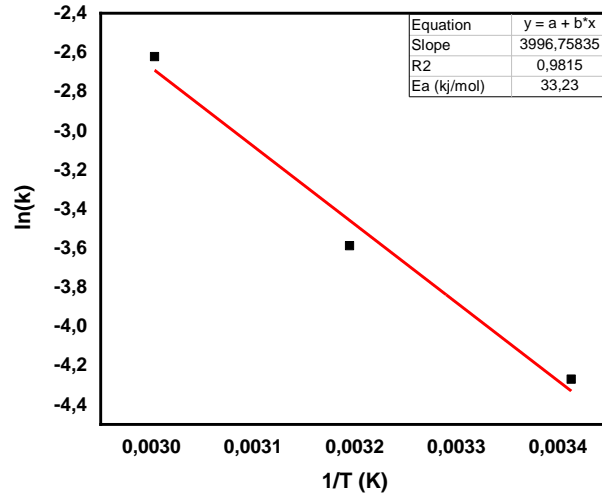
Şekil 5. Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün kinetik modeli a) 0. derece, b) 1. derece ve c) n. derece

Figure 5. Kinetic model of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst a) zero order, b) first order and c) nth order

Şekil 5'te farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri ve regresyon katsayıları verilmiştir. Görüldüğü üzere tüm reaksiyon hız derecelerinde, sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hız sabiti artmaktadır. Regresyon katsayıları karşılaştırıldığında, reaksiyonun sıfırncı ve birinci derece aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Bu durumda Şekil 5.c' de n. dereceden reaksiyon kinetik model uygulanarak, hız derecesi 0,7 olarak belirlenmiştir. 0,7. dereceden reaksiyon kinetik modeli uygulandığında regresyon katsayısı 1'e daha yakın bir değere ulaşmıştır.

NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi, Eşitlik 11'de verilen Arrhenius eşitliğine göre, 1/T değerlerine karşı lnk değerleri grafiğe geçirilerek belirlenmiştir. Elde edilen lineer doğruların eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Katalizörün Arrhenius eşitliğinin uygulanması ile elde edilen sonuçlar Şekil 6 ile verilmektedir.





Şekil 6. Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün Arhenius eşitliği  
Figure 6. Arhenius equation of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst

Şekil 6'da elde edilen doğrunun eğimi kullanılarak aktivasyon enerjisi 33,23 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi oldukça düşüktür ve literatürde çeşitli desteklerle sentezlenen Pd katalizörleri ile ilgili bildirilen değerler ile karşılaştırma Çizelge 1'de yapılmıştır.

Çizelge 1. Çeşitli katalizörlerin aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması  
Table 1. Comparison of activation energies of various catalysts

Katalizör	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Kaynak
Pd-Ni-B	31,10	(Liu ve diğ., 2013)
Pd/CeO <sub>2</sub>	68,00	(Tonbul ve diğ., 2016)
Pd/MWCNTs	62,66	(Huff ve diğ., 2018)
Pd/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	65,80	(Bozkurt ve diğ., 2019)
PdO-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	43,20	(Dou ve diğ., 2020)
Pd/C	57,92	(Xu ve Liu, 2021)
<b>Pd/TiO<sub>2</sub></b>	<b>33,23</b>	<b>Bu çalışma</b>

## SONUÇLAR (CONCLUSION)

Bu çalışmada %5 Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörü, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ve yapıları XRD BET, XRF ve SEM-EDX ile karakterize edilmiştir. Aktivite çalışmaları 20, 40 ve 60 °C reaksiyon sıcaklığında test edilmiş ve sıcaklık arttıkça hidrojen veriminin ve hidrojen üretim hızının arttığı, reaksiyon süresinin kısaldığı görülmüştür. %5Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörü ile katalizör varlığında NaBH<sub>4</sub> hidrolizinden elde edilen verilerden yararlanılarak reaksiyon hız derecesi, 0,7 ve aktivasyon enerjisi 33,23 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ayrıca tekrarlanabilirlik çalışmaları, katalizörün 6 kullanıma kadar iyi sonuç verdiğini göstermiştir. Sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında, sentezlenen katalizör geliştirilebilir olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışma, farklı sentez yöntemi, farklı katalizör destek ve aktif maddesi denenerek geliştirilebilir.

**KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGMENT)**

Bu çalışma Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından kabul edilen 1708F481 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Akbayrak, S., Özçifçi, Z., Tabak, A., 2019, "Noble metal nanoparticles supported on activated carbon: Highly recyclable catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane", *Journal of Colloid and Interface Science*, Cilt 546, ss. 324–332.
- Babu, N. S., Lingaiah, N., Pasha, N., Kumar, J. V., Prasad, P. S. S., 2009, "Influence of particle size and nature of Pd species on the hydrodechlorination of chloroaromatics: Studies on Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts in chlorobenzene conversion", *Catalysis Today*, Cilt 141 Sayı (1–2), ss. 120–124.
- Bozkurt, G., Özer, A., Yurtcan, A. B., 2019, "Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", *Energy*, Cilt 180, ss. 702–713.
- Ceyhan, A. A., Edebali, S., Fangaj, E., 2020, "A study on hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> solution using Co-loaded resin catalysts". *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 45, Sayı 60, ss. 34761–34772.
- Chen, K., Ouyang, L., Wang, H., Liu, J., Shao, H., Zhu, M., 2020, "A high-performance hydrogen generation system: Hydrolysis of LiBH<sub>4</sub>-based materials catalyzed by transition metal chlorides", *Renewable Energy*, Cilt 156, ss. 655–664.
- Crisafulli, C., Scir, S., Salanitri, M., Zito, R., Calamia, S., 2011, "Hydrogen production through NaBH<sub>4</sub> hydrolysis over supported Ru catalysts: An insight on the effect of the support and the ruthenium precursor", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 36 Sayı 6, ss. 3817–3826.
- Colak, T. O., Tuc Altaf, C., Minkina, V. G., Shabunya, S. I., Sankir, M., Demirci Sankir, N., Kalinin, V. I., 2021, "Efficient Hydrogen Generation with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Catalyst via Catalytic NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis", *Catalysis Letters*, ss. 1-10.
- Dai, P., Zhao, X., Xu, D., Wang, C., Tao, X., Liu, X., Gao, J., 2019, "Preparation, characterization, and properties of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite monolith catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride in a flow reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 44, Sayı 53, ss. 28463–28470.
- Dönmez, F., Ayas, N., 2018, "Effect of Ru/C and Ni/TiO<sub>2</sub> on the Hydrogen Generation from Metal Hydrides", *Journal of Clean Energy Technologies*, Cilt 6, Sayı 5, ss. 361–365.
- Dönmez, F., Ayas, N., 2021, "Synthesis of Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst by sol-gel method for hydrogen production from sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 46, Sayı 57, ss. 29314–29322.
- Dou, S., Zhou, S., Huang, H., Yan, P., Shoko, E., Isimjan, T. T., Yang, X., 2020, "Metal–Organic Framework (MOF)-Derived Electron-Transfer Enhanced Homogeneous PdO-Rich Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a Highly Efficient Bifunctional Catalyst for Sodium Borohydride Hydrolysis and 4-Nitrophenol Reduction", *Chemistry - A European Journal*, Cilt 26, Sayı 70, ss. 16923–16931.
- García-Zaleta, D. S., Torres-Huerta, A. M., Domínguez-Crespo, M. A., García-Murillo, A., Silva-Rodrigo, R., López González, R., 2016, "Influence of Phases Content on Pt/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub> Catalysts for Degradation of 4-Chlorophenol at Room Temperature", *Journal of Nanomaterials*, Cilt 2016.
- Gislon, P., Prosini, P. P., 2011, "Devices for producing hydrogen via NaBH<sub>4</sub> and LiH hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 36, Sayı 1, ss. 240–246.
- Hariharan, D., Thangamuniyandi, P., Selvakumar, P., Devan, U., Pugazhendhi, A., Vasantharaja, R., Nehru, L. C., 2019, "Green approach synthesis of Pd@TiO<sub>2</sub> nanoparticles: characterization, visible light active picric acid degradation and anticancer activity", *Process Biochemistry*, Cilt 87, ss. 83–88.

- Huang, Y. H., Su, C. C., Wang, S. L., Lu, M. C., 2012, "Development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier-Ru composite catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> hydrolysis", *Energy*, Cilt 46, Sayı 1, ss. 242–247.
- Huff, C., Long, J. M., Heyman, A., Abdel-Fattah, T. M., 2018, "Palladium Nanoparticle Multiwalled Carbon Nanotube Composite as Catalyst for Hydrogen Production by the Hydrolysis of Sodium Borohydride", *ACS Applied Energy Materials*, Cilt 1, Sayı 9, ss. 4635–4640.
- Izgi, M. S., Şahin, Ö., Saka, C., 2016, "Hydrogen production from NaBH<sub>4</sub> using Co-Cu-B catalysts prepared in methanol: Effect of plasma treatment", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 41, Sayı 3, ss. 1600–1608.
- Kao, H. Y., Lin, C. C., Hung, C. J., Hu, C. C., 2018, "Kinetics of hydrogen generation on NaBH<sub>4</sub> powders using cobalt catalysts", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Cilt 87, ss. 123–130.
- Ke, D., Tao, Y., Li, Y., Zhao, X., Zhang, L., Wang, J., Han, S., 2015, "Kinetics study on hydrolytic dehydrogenation of alkaline sodium borohydride catalyzed by Mo-modified Co-B nanoparticles", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 40, Sayı 23, ss. 7308–7317.
- Kılınç, D., Şahin, Ö., 2019, "Effective TiO<sub>2</sub> supported Cu-Complex catalyst in NaBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction to hydrogen generation", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 44, Sayı 34, ss. 18858–18865.
- Kiren, B., Ayas, N., 2021, "Nickel modified dolomite in the hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Kojima, Y., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H., Matsumoto, S., 2004, "Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 29, Sayı 12, ss. 1213–1217.
- Lee, J., Shin, H., Choi, K. S., Lee, J., Choi, J. Y., Yu, H. K., 2019, "Carbon layer supported nickel catalyst for sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) dehydrogenation". *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 44, Sayı 5, ss. 2943–2950.
- Li, R., Zhang, F., Zhang, J., Dong, H., 2021, "Catalytic hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> over titanate nanotube supported Co for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Li, Y. T., Zhang, X. L., Peng, Z. K., Liu, P., Zheng, X. C., 2020, "Highly efficient hydrolysis of ammonia borane using ultrafine bimetallic RuPd nanoalloys encapsulated in porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", *Fuel*, Cilt 277, ss. 118243.
- Liang, W., Du, X., Zhu, Y., Ren, S., Li, J., 2020, "Catalytic Oxidation of Chlorobenzene over Pd-TiO<sub>2</sub>/Pd-Ce/TiO<sub>2</sub> Catalysts", *Catalysts*, Cilt 10, Sayı 3, ss. 347.
- Liu, W., Cai, H., Lu, P., Xu, Q., Zhongfu, Y., Dong, J., 2013, "Polymer hydrogel supported Pd-Ni-B nanoclusters as robust catalysts for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 38, Sayı 22, ss. 9206–9216.
- Lu, Y. C., Chen, M. S., Chen, Y. W., 2012, "Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 37, Sayı 5, ss. 4254–4258.
- Netskina, O. V., Kochubey, D. I., Prosvirin, I. P., Kellerman, D. G., Simagina, V. I., Komova, O. V., 2014, "Role of the electronic state of rhodium in sodium borohydride hydrolysis", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Cilt 390, ss. 125–132.
- Nie, M., Sun, H., Liao, J., Li, Q., Xue, Z., Xue, F., Liu, F., Wu, M., Gao, T. and Teng, L., 2021, "Study on the catalytic performance of Pd/TiO<sub>2</sub> electrocatalyst for hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 46, Sayı 9, ss. 6441–6447.
- Ozkan, U. S., Kumthekar, M. W., Karakas, G., 1998, "Characterization and temperature-programmed studies over Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts for NO reduction with methane", *Catalysis Today*, Cilt 40, Sayı 1, ss. 3–14.
- Patel, N., Patton, B., Zanchetta, C., Fernandes, R., Guella, G., Kale, A., Miotello, A., 2008, "Pd-C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 33, Sayı 1, ss. 287–292.

- Rakap, M., Kalu, E. E., Özkar, S., 2011, "Cobalt–nickel–phosphorus supported on Pd-activated TiO<sub>2</sub> (Co–Ni–P/Pd–TiO<sub>2</sub>) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution", *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt 509, Sayı 25, ss. 7016–7021.
- Selvitepe, N., Balbay, A., Saka, C., 2019, "Optimisation of sepiolite clay with phosphoric acid treatment as support material for CoB catalyst and application to produce hydrogen from the NaBH<sub>4</sub> hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 44, Sayı 31, ss. 16387–16399.
- Shi, L., Xie, W., Jian, Z., Liao, X., Wang, Y., 2019, "Graphene modified Co–B catalysts for rapid hydrogen production from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 44, Sayı 33, ss. 17954–17962.
- Tonbul, Y., Akbayrak, S., Özkar, S., 2016, "Palladium(0) nanoparticles supported on ceria: Highly active and reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 41, Sayı 26, ss. 11154–11162.
- Tuan, D. D., Lin, K. Y. A., 2018, "Ruthenium supported on ZIF-67 as an enhanced catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride", *Chemical Engineering Journal*, Cilt 351, ss. 48–55.
- Ugale, A. D., Ghodke, N. P., Kang, G.-S., Nam, K.-B., Bhoraskar, S. V., Mathe, V. L., Yoo, J. B., 2021, "Cost-effective synthesis of carbon loaded Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for controlled hydrogen generation via NaBH<sub>4</sub> hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Uzundurukan, A., Devrim, Y., 2019, "Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis by multi-walled carbon nanotube supported platinum catalyst: A kinetic study", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 44, Sayı 33, ss. 17586–17594.
- Wang, Y., Zou, K., Zhang, D., Cao, Z., Zhang, K., Xie, Y., Li, G. and Bai, S., 2020, "Cobalt–copper–boron nanoparticles as catalysts for the efficient hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 45, Sayı 16, ss. 9845–9853.
- Weng, B., Wu, Z., Li, Z., Yang, H., Leng, H., 2011, "Enhanced hydrogen generation by hydrolysis of LiBH<sub>4</sub> doped with multiwalled carbon nanotubes for micro proton exchange membrane fuel cell application", *Journal of Power Sources*, Cilt 196, Sayı 11, ss. 5095–5101.
- Wu, C., Guo, J., Zhang, J., Zhao, Y., Tian, J., Isimjan, T. T., Yang, X., 2019, "Palladium nanoclusters decorated partially decomposed porous ZIF-67 polyhedron with ultrahigh catalytic activity and stability on hydrogen generation", *Renewable Energy*, Cilt 136, ss. 1064–1070.
- Xu, F., Liu, X., 2021, "Magnetic Co-Pd/C Nanocomposites for Hydrogen Evolution upon the Hydrolytic Dehydrogenation of NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, NaBH<sub>4</sub>, and Me<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub>", *ACS Applied Nano Materials*, Cilt 4, Sayı 7, ss. 7479–7485.
- Zhang, H., Zhang, L., Rodríguez-Pérez, I.A., Miao, W., Chen, K., Wang, W., Li, Y. and Han, S., 2021, "Carbon nanospheres supported bimetallic Pt-Co as an efficient catalyst for NaBH<sub>4</sub> hydrolysis", *Applied Surface Science*, Cilt 540, ss. 148296.
- Zhang, X., Zhang, Q., Xu, B., Liu, X., Zhang, K., Fan, G., Jiang, W., 2020, "Efficient Hydrogen Generation from the NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis by Cobalt-Based Catalysts: Positive Roles of Sulfur-Containing Salts", *ACS Applied Materials and Interfaces*, Cilt 12, Sayı 8, ss. 9376–9386.
- Zou, Y. C., Nie, M., Huang, Y. M., Wang, J. Q., Liu, H. L., 2011, "Kinetics of NaBH<sub>4</sub> hydrolysis on carbon-supported ruthenium catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 36, Sayı 19, ss. 12343–12351.



## *p*-NİTRO FENOLÜN KALİKSAREN TEMELLİ GRAFEN OKSİT İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI

<sup>1</sup>Fatih ÇENGEL , <sup>2</sup>Farabi TEMEL 

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, TÜRKİYE

<sup>1</sup>fatihcengel26@gmail.com, <sup>2</sup>ftemel@ktun.edu.tr

(Geliş/Received: 22.10.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 11.11.2021)

**ÖZ:** Bu çalışmada, kaliks[4]aren temelli grafen oksit (GO-Epoksi-C[4]CN), öncelikle grafit tozundan Hummers metodu kullanarak grafen oksitin (GO) sentezlenmesi ve (3-glisidoksipropil)trimetoksisilan (GPTMS) ile etkileştirilerek epoksi ucundan *p*-ter-bütikaliks[4]aren dinitril türevinin bağlanması ile elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları, <sup>1</sup>H NMR ve FTIR analizleri ile gerçekleştirildi. Elde edilen yeni adsorban (GO-Epoksi-C[4]CN), atık suların *p*-nitro fenolün (PNF) giderilmesi için kullanıldı. Öncelikle, adsorban ve başlangıç bileşiklerini kullanarak karşılaştırma çalışmaları gerçekleştirildi ve % 81 adsorpsiyon verimi ile diğerlerine göre oldukça yüksek bir verim sağladığı gözlemlendi. Çalışmanın devamında, pH ve konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi incelendi. Konsantrasyon çalışmalarından elde edilen bulgular ışığında adsorpsiyonun Langmuir izotermiyle daha uyumlu olduğu görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Kaliksaren, Grafen oksit, *p*-Nitro fenol

### Removal of *p*-Nitrophenol from Aqueous Solutions by Calixarene based Graphene Oxide

**ABSTRACT:** In this study, calix[4]arene-based graphene oxide (GO-Epoxy-C[4]CN) was synthesized using graphene oxide (GO), which was obtained from graphite powder by the Hummers method. After GO preparation, it was reacted by (3-glycidylxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS) to get its epoxy (GO-Epoxy). Then, GO-Epoxy-C[4]CN was obtained by immobilization of *p*-tert-butylcalix[4]arene nitrile derivative onto the GO-Epoxy. Characterizations of synthesized compounds were performed by <sup>1</sup>H NMR and FTIR analysis. The obtained new adsorbent (GO-Epoxy-C[4]CN) was used for the removal of *p*-nitrophenol (PNP) from wastewater. First of all, comparison studies were carried out using adsorbent and starting compounds, and it was observed that it provided a very high efficiency with 81% adsorption efficiency compared to the others. Then, the effect of pH and concentration on adsorption was investigated. Hence, it was seen that the adsorption was more compatible with the Langmuir isotherm.

**Keywords:** Adsorption, Calixarene, Graphene oxide, *p*-Nitro phenol

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son zamanlarda teknolojik ilerlemelerin getirmiş olduğu birçok faydanın yanı sıra çevre kirliliğinde ki artış da araştırmacıları bu konularda yoğun çalışmalara yönlendirmiştir. Çevre kirliliğine sebep olan kimyasal bileşiklerin yol açtığı etkiler daha fazla endişe verici hale gelmeye başlamıştır. Fenol ve fenolik bileşikler, toksik oldukları ve canlıların üzerinde kısa ve uzun vadeli sonuçları olduğu için büyük endişe duyulan başlıca kimyasallar arasında yer almaktadır (Mahugo-Santana ve ark., 2010).

Su kirliliği tarımsal, endüstriyel ve evsel atıkların arıtılmadan derelere, nehirlere ve denizlere deşarjından kaynaklı olarak oluşmaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle endüstriyel atıkların artması çevre kirliliğini de arttırmaktadır. Fenolik kirlilik içeren başlıca atık su kaynakları, kimya ve ilaç endüstrileridir. Bu tür atıklarla ilişkili diğer endüstriler reçine üretim endüstrileri, kömür gazlaştırma prosesleri, boya imalatı, petrol rafinerileri ve petrokimya endüstrileridir (Abbas ve ark., 2019). Fenol ve türevleri içeren atık suların biyolojik olarak çevreye olumsuz etkileri vardır. Amerika Çevre Koruma Ajansı'na göre fenolik bileşikler, kirletici olarak 126 kimyasal arasında 11. sırada yer almaktadırlar (Caturla ve ark., 1988).

Endüstriyel atık sulardaki fenolik hidrokarbonlar gibi organik kirliliklerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir. Bu amaçla kimyasal oksidasyon (Wang ve ark., 2021), solvent ekstraksiyonu (Aydın ve Özcan, 2005; Temel, 2020) ve adsorpsiyon (Aladağlı ve ark., 2015; Dogan ve ark., 2020; Akceylan ve ark., 2021) gibi birçok arıtma teknolojisi kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında, adsorpsiyon yöntemi kolay uygulanabilirliği ve ucuz olması gibi avantajları nedeniyle kirlilik giderme çalışmalarında sıkça kullanılmaktadır. Kirliliğin giderilmesi için doğal ya da sentetik adsorban malzemeler hazırlanabilir. Adsorpsiyon çalışmaları için, sentetik malzemeler olarak farklı fonksiyonel grupları olan yeni moleküller sentezlenmektedir. Bu sentetik bileşik gruplarından birisi de kaliksaren türevleridir. Kaliksaren türevleri kolay türevlendirilebilme kabiliyetleri ve kendisine has üç boyutlu yapıları ile birçok uygulamada kullanılmaktadır (Özçelik ve ark., 2019). Hazırlanan bu sentetik moleküllerin adsorpsiyon çalışmaları için bir destek malzemesine immobilizasyonu gerçekleştirilerek elde edilen adsorban ile sulu ortamdan kirlilik uzaklaştırılabilmektedir (Temel ve ark., 2020).

Fenolik kirleticilerin adsorpsiyon çalışmalarında, grafen bazlı kompozitler kullanılmaktadır. Grafen oksit (GO), grafenin oksidatif bir formudur. Fenolik bileşiklerle  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri oluşturabilecek  $sp^2$  hibritleşmesi olan karbon atomlarının varlığı, verimi artırabilecek bir avantaj sağlar (Zhao ve ark., 2021). Bu nedenle, kaliksaren türevlerinin kendine has adsorpsiyon kapasitelerinin yanında GO ile desteklenmesi daha verimli adsorbanların sentezlenmesini sağlayacaktır.

Bu çalışmada, kaliks[4]aren temelli grafen oksit (GO-Epoksi-C[4]CN), öncelikle grafit tozundan Hummers metodu kullanarak grafen oksitin (GO) sentezlenmesi ve (3-glisidoksipropil)trimetoksisilan (GPTMS) ile etkileştirilerek epoksi ucundan *p*-ter-bütikaliks[4]aren dinitril türevinin bağlanması ile elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu,  $^1H$  NMR ve FTIR analizleri ile gerçekleştirildi. Elde edilen yeni adsorban (GO-Epoksi-C[4]CN), atık sulardan *p*-nitro fenolün (PNF) giderilmesi için kullanıldı. Öncelikle, adsorban ve başlangıç bileşikler kullanılarak karşılaştırma çalışmaları gerçekleştirildi. Ayrıca, pH ve konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi incelendi. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygulandı.

## MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

### Kimyasallar ve Cihazlar (Chemicals and Instrumentations)

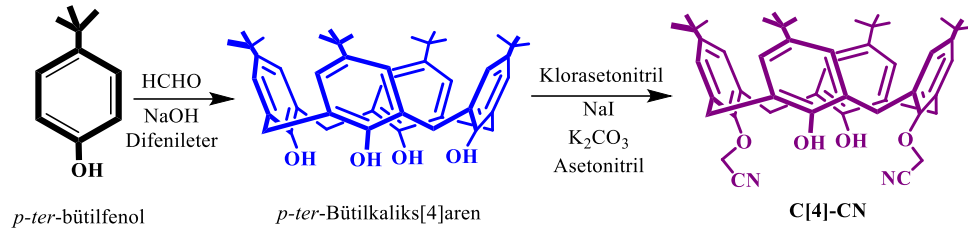
Grafit tozu (16-60  $\mu$ m) chem pure firmasından, sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ,  $\geq$  %97,0), fosforik asit ( $H_3PO_4$ , = %85,0), potasyum permanganat ( $K_2MnO_4$ ,  $\geq$  %99,0) hidrojen persoksit ( $H_2O_2$ , = %30,0), hidroklorik asit (HCl, = %37,0), *p*-nitro fenol (PNF,  $\geq$  %99,0) ve çözücüler ise Merck yada Aldrich firmasından temin edildi. Alınan ürünler analitik saflıkta olup, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonunda farklı spektroskopik metotlar uygulandı. Öncelikle, reaksiyon süreçleri silika jel kaplı alüminyum tabaka ( $SiO_2$ , Merck F<sub>254</sub>) kullanılarak ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edildi.  $^1H$  NMR spektrumları Varian 400 MHz NMR spektrometresi ile ve IR spektrumları ise PerkinElmer 100 FTIR spektrometresi ile alındı.

### Kaliksaren Moleküllerinin Sentezi (Synthesis of Calixarene Molecules)

Kalik[4]aren bileşiklerinin başlangıç bileşiği olan, *p*-ter-bütikaliks[4]aren bileşiği, *p*-ter-bütifenolün formaldehit ile bazik ortamda kondenzasyon reaksiyonu ile elde edildi (Gutsche ve Iqbal, 1990).

Kaliks[4]aren dinitril türevi (C[4]-CN) ise, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiği ile klorasetonitrilin, NaI varlığında asetonitril ortamında reaksiyonu ile elde edildi (Collins ve ark., 1991) (Şekil 1).



Şekil 1. Kaliks[4]aren türevlerinin sentezi

Figure 1. Synthesis of calix[4]arene derivatives

### Grafen Oksit (GO) Sentezi (Synthesis of Graphene Oxide (GO))

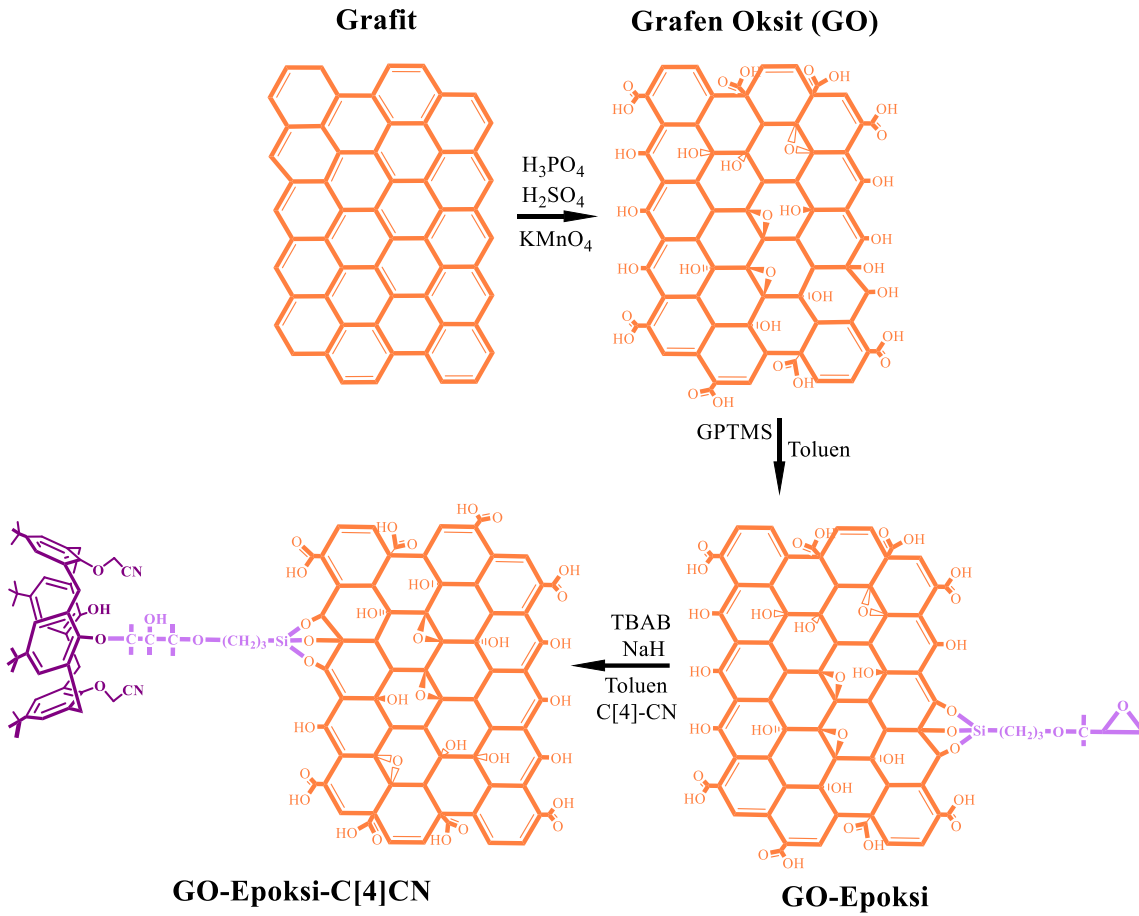
GO sentezi için modifiye Hummers yöntemi kullanıldı (Hummers ve Offeman, 1958; Zaaba ve ark., 2017). GO sentezi için bilinen diğer yöntemlere göre modifiye Hummers yöntemi daha basit, düşük maliyetli, daha tehlikesiz ve daha çevre dostu bir yöntem olduğu için tercih edildi.

Sentezin ilk aşamasında 30 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 3,3 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 30 dakika buz banyosunda karıştırılmış ve ortama 1 g grafit tozu eklendi. Daha sonra, hazırlanan reaksiyon ortamına, 6 g K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> yavaşça eklendikten sonra 30 dk karıştırıldı. Bu aşamada sıcaklığın 5°C'ın üzerine çıkmamasına dikkat edildi ve karışımın mor renkten yeşile döndüğü gözlemlendi. 35°C sıcaklıkta 2 saat rengi koyu kahverengiye dönünceye kadar karıştırıldı. Reaksiyon işlemi sonlandırmak için ortama 100 mL saf su ve 10 mL hidrojen peroksit yavaşça potasyum permanganat reaksiyonunu durdurmak için eklendi. Karışım bir gece bekletildikten sonra asitliği giderilene kadar saf su ile yıkanarak, santrifüjlendi. Daha sonra etüvde kurutuldu ve toz halinde GO elde edildi (Bai ve ark., 2021) (Şekil 2).

### GO-Epoksi-C[4]CN'nin Sentezi (Synthesis of GO-Epoxy-C[4]CN)

Hazırlanan GO destek malzemesine sentezlenmiş kaliks[4]aren dinitril (C[4]-CN) türevinin bağlanması için öncelikle, 0,5 g GO'nun, 50 mL toluen içerisinde 30 dk boyunca ultrasonik banyo içerisinde dağılımı sağlandı. Ardından, ortama epoksi türevi olan (3-glisidoksipropil)trimetoksisilan (GPTMS)'den 0,5 mL kadar eklendi ve 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon ortamı süzülür, toluen ve aseton ile yıkanarak, etüvde bir gece boyunca kurutuldu ve GO-Epoksi nanokompozit elde edildi (Rezania ve ark., 2021).

Elde edilen nanokompozit destek maddesi üzerine kaliks[4]aren dinitril türevinin immobilizasyonu için, 0,5 g C[4]-CN ve 0,025 g NaH 50 mL toluen içerisinde azot atmosferinde 80°C'da, 30 dk karıştırıldı. Reaksiyona 1,5 g GO-Epoksi ve 0,25 g tetrabütilamonyum bromür (TBAB) eklendi ve ortam 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda, karışım süzülerek toluen, aseton, saf su, DMF ile yıkanarak, etüvde kurutuldu ve 0,25 g GO-Epoksi-C[4]CN elde edildi (Dolaksız ve ark., 2018).



Şekil 2. GO-Epoksi-C[4]CN sentezi.

Figure 2. Synthesis of GO-Epoxy-C[4]CN.

### Katı-Sıvı Adsorpsiyon Çalışmaları (Solid-Liquid Adsorption Studies)

Adsorpsiyon deneylerinde, 0,010 g GO-Epoxy-C[4]CN ve 10 mL PNF çözeltisi ( $5 \times 10^{-5}$  M), 50 mL'lik erlen içerisinde alınarak  $25^\circ C$ 'da 300 rpm dönüş hızında 1 saat etkileştirilerek, santrifüjlendi ve sulu faz ayrıldı. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası, sulu fazda bulunan PNF konsantrasyonları UV-Vis spektrofotometresiyle tayin edildi. Ortam pH'ına göre PNF, fenol ya da fenolat anyonu formunda bulunduğu için asidik ve bazı duruma göre değişen spektrumlarda, spektrumların kesiştiği nokta olan izosbestik noktada (348 nm) % adsorpsiyon değerleri ölçüldü (Peng ve ark., 2016). Yüzde adsorpsiyon verimi (%A) şu şekilde hesaplandı:

$$A\% = [(A_o - A)/A_o] \times 100 \quad (1)$$

Burada  $A_o$  ve  $A$ , sırasıyla PNF'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası konsantrasyonlarını işaret etmektedir.

### BULGULAR (RESULTS)

#### Sentez ve Karakterizasyon (Synthesis and Characterizations)

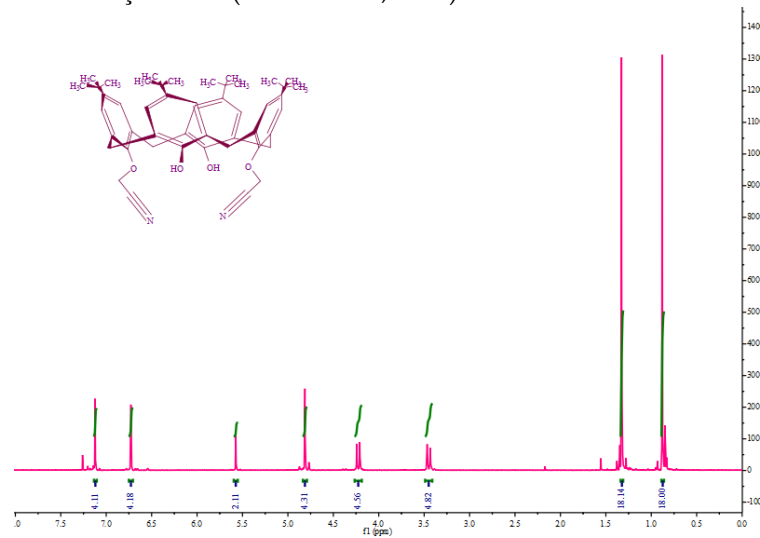
Bu çalışmada, GO-Epoxy-C[4]CN adsorbanının sentezlenmesi için öncelikle, kaliks[4]aren türevleri sentezlenerek karakterizasyonları  $^1H$  NMR ile gerçekleştirildi. *p-ter*-Bütil-kaliks[4]aren, literatüre göre asetonitril ortamında NaI varlığında kloroasetonitril ile etkileştirilerek C[4]-CN (*p-ter*-bütil-

UKMK2020: 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi'nde sunulan bildiriler arasından seçilmiştir.

(10-12 Haziran 2021 Konya, TÜRKİYE)

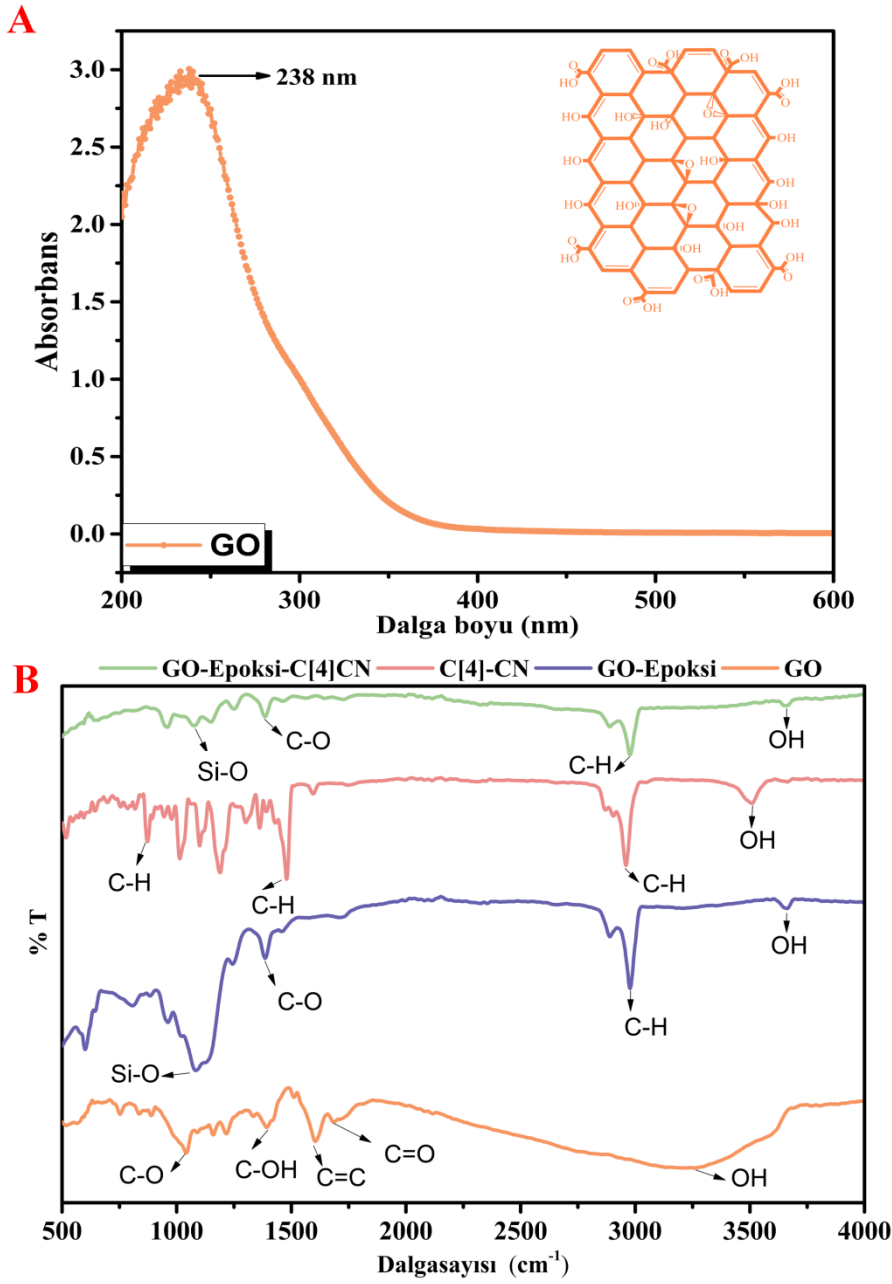


kaliks[4]arenin nitril türevi) elde edildi. C[4]-CN bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 3'de verildi. Bileşiğin oluşumu  $^1\text{H}$  NMR'da (Şekil 3) *ter*-bütil gruplarının 0.88 ve 1.32 ppm'de iki ayrı sinyal olarak gözlenmesi ve moleküldeki  $-\text{CH}_2\text{CN}$  grubuna ait protonların sinyallerinin, 4.82 ppm de bir singlet şeklinde ortaya çıkmasıyla doğrulandı. Daha sonra, GO modern Hummers yöntemi ile sentezlendi. GO'nun varlığı, UV-Vis spektrometresi ve FTIR spektrumu ile analiz edildi (Şekil 4). Şekil 4a'da, GO için karakteristik dalga boyu 238 nm olarak görüldü (Saxena ve ark., 2011; Johra ve ark., 2014). FTIR spektrumunda,  $3250\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki güçlü ve geniş band yapıdaki O-H gerilme titreşimlerini temsil eder.  $1685\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise, yapıdaki C=O grubuna ait geril bandını ifade eder.  $\text{sp}^2$  hibritleşmesi yapan C=C bağlarına ait düzlem içi titreşimler ise  $1603\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.  $1396\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik, C-OH deformasyon titreşim bandını işaret etti. Son olarak, C-O gerilme titreşimleri ise  $1041\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Çıplak ve ark., 2015). GO-Epoksinin yapısı da  $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki geniş bandın sebebi olan GO ve GPTMS'nin reaksiyonu sonucu oluşan Si-O-C bağlarının karakteristik eğilme titreşimi ve simetrik gerilme titreşimlerinin varlığıyla doğrulandı. Ayrıca,  $2885$  ve  $2978\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise GPTMS'nin yapısındaki alkil zincirlerini işaret etti (Dun ve Zuo, 2017).



Şekil 3. C[4]CN bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

Figure 3.  $^1\text{H}$  NMR spectra of C[4]CN compound.



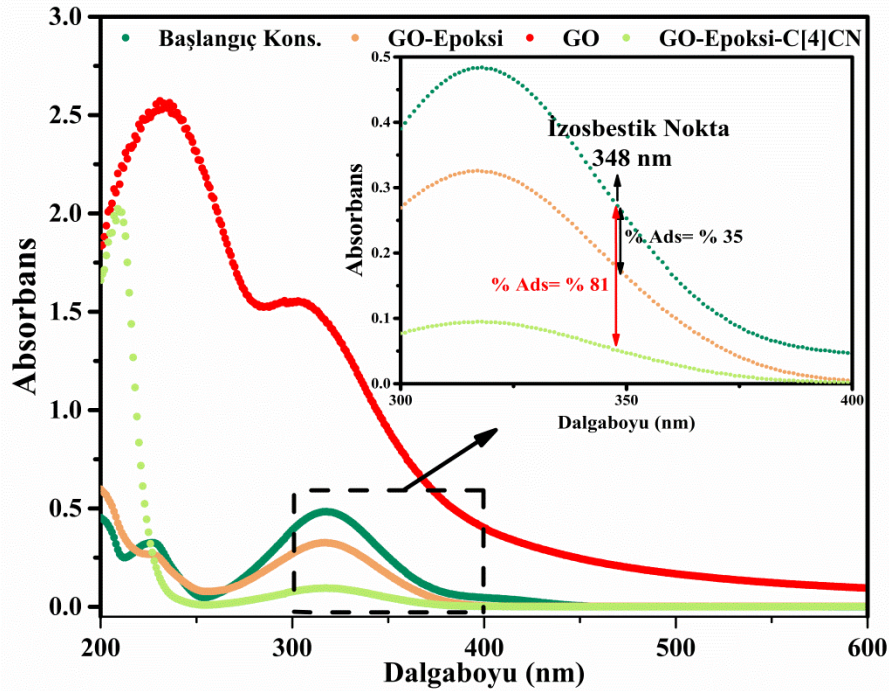
Şekil 4. A) GO'e ait UV-Vis spektrumu, B) Sentezlenen bileşiklere ait FT-IR spektrumları.

Figure 4. A) UV-Vis spectrum of GO, B) FT-IR spectrums of synthesized compounds.

#### Katı-Sıvı Adsorpsiyon Çalışmaları (Solid-Liquid Adsorption Studies)

Sentezlenen adsorbanın PNF'ye karşı adsorpsiyon özelliklerini incelemek için katı-sıvı adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Bunun için öncelikle  $5 \times 10^{-5}$  M PNF sulu çözeltisi (pH =5,5) hazırlandı. Hazırlanan adsorbanın, başlangıç bileşiklerine göre adsorpsiyon özelliklerini incelemek için karşılaştırma deneyleri PNF çözeltisinde herhangi bir pH değişikliği yapılmadan, 25 mg adsorban dozajı kullanılarak 300 rpm dönüş hızında 1 saat süresince kesikli katı-sıvı adsorpsiyon (batch type adsorption) şeklinde gerçekleştirildi ve elde edilen UV-Vis spektrumuna ait sonuçlar Şekil 5'de verildi. Deneylerde başlangıç malzemeleri olan GO, GO-Epoksi ve GO-Epoksi-C[4]CN adsorbanı kullanıldı. GO partikülleri çözelti içerisinde dağıldığı için yüksek absorbans verdi ve adsorpsiyon çalışması için uygun bir sonuç alınamadığı için bu haliyle adsorban olarak kullanımının mümkün olmayacağı anlaşıldı. GO'nun epoksi

ile bağlanması, silika destekli bir karakter sergilemesini ve adsorban olarak kullanılabilmesini sağladı. Böylece, GO-Epoksi türevi % 35 adsorpsiyon verimi gösterirken, GO-Epoksi-C[4]CN ise % 81 verimle iyi bir sonuç ortaya koydu. C[4]CN bileşiğinin adsorpsiyon verimini önemli ölçüde artırdığı görüldü. GO'nun epoksi ile desteklenmesi ve kaliks[4]aren gibi adsorpsiyon konusunda iyi sonuçlar veren bir bileşiğin kullanımı ile sulu ortamdaki PNF'nin adsorban yüzeyine adsorbe olması yüksek verimle gerçekleşmiş oldu. Çizelge 1'de elde edilen % adsorpsiyon verimleri ile literatürdeki çalışmalar karşılaştırıldı. Bu sonuçlara göre, önerilen adsorbanın literatürde kullanılan bir çok adsorban ile karşılaştırılabilir performans sergilediği görüldü. Adsorbanın yüksek verimlilik göstermesi nedeniyle pH ve konsantrasyon gibi farklı parametre çalışmalarına devam edildi.



Şekil 5. GO, GO-Epoksi ve GO-Epoksi-C[4]CN'nin PNF adsorpsiyon spektrumları (Adsorpsiyon koşulları:  $5 \times 10^{-5}$  M PNF, 25 mg adsorban, 25°C ve 1 saat)

Figure 5. PNP adsorption spectra of GO, GO-Epoxy and GO-Epoxy-C[4]CN (Adsorption conditions:  $5 \times 10^{-5}$  M PNP, 25 mg adsorbent, 25°C and 1 h)

Çizelge 1. PNF giderimi için literatürdeki kesikli adsorpsiyon verimleri.

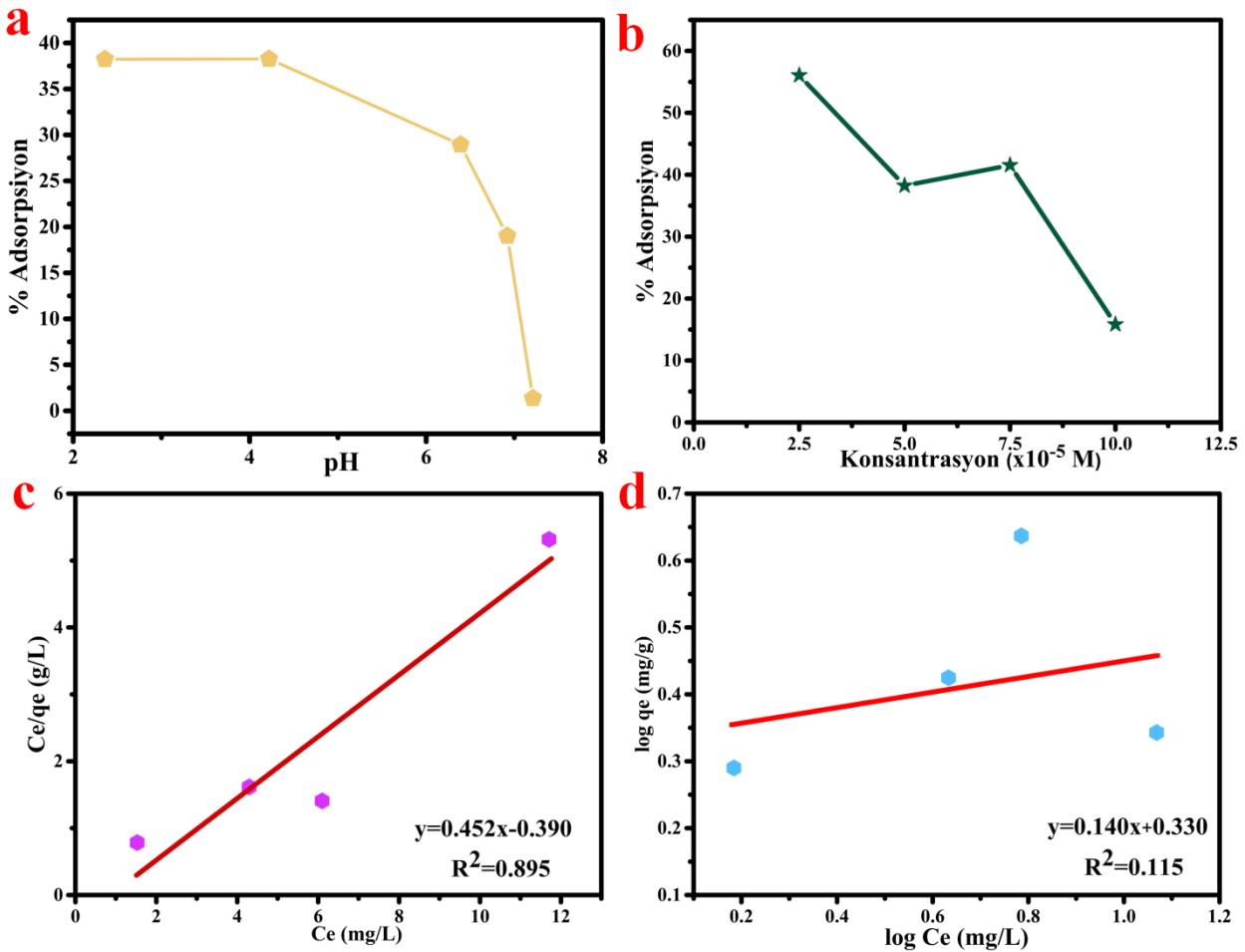
Table 1. Batch-type adsorption efficiency in the literature for removal of PNP.

Yöntem	Adsorban	% Ads	Ref.
Kesikli adsorpsiyon	C[4]APS	76	(Aladağlı ve ark., 2015)
Kesikli adsorpsiyon	C[4]BS	23,5	(Dolaksız ve ark., 2018)
Kesikli adsorpsiyon	C[6]TS	83	(Dogan ve ark., 2020)
Kesikli adsorpsiyon	K[9]BMN	7.86	(Akceylan ve ark., 2021)
Kesikli adsorpsiyon	CAC-250	77	(Yadav ve ark., 2020)
Kesikli adsorpsiyon	L.MWNTs-10	80.5	(Yao ve ark., 2014)
<b>Kesikli adsorpsiyon</b>	<b>GO-Epoksi-C[4]CN</b>	<b>81</b>	<b>Bu çalışmada</b>

#### pH Etkisi (Effect of pH)

Çözelti pH'sı, adsorpsiyon çalışmaları için pH'a bağlı olarak PNF'nin fenol ya da fenolat gibi her iki formda da bulunması nedeniyle çok önemli bir parametredir. Bu nedenle, pH'nin etkisini görmek için

GO-Epoksi-C[4]CN üzerine PNF'nin adsorpsiyonu 2 ile 8 pH aralığında (2,36, 4,22, 6,39, 6,92 ve 7,21 olarak) incelendi. Önceki parametrelerden farklı olarak adsorban dozajı 10 mg alındı, PNF çözelti konsantrasyonu  $5,0 \times 10^{-5}$  M olarak ayarlandı ve 10'ar mL kullanıldı. Şekil 6a'daki sonuçlara göre, en yüksek PNF adsorpsiyonu pH=2-4 aralığında gerçekleşti. Bu durum, hem GO-Epoksi-C[4]CN'nin yüzey yüküne davranışına hem de PNF'nin ayrışma kimyasına bağlandı. Adsorban yüzeyinde fazlaca -OH gruplarının bulunması, pH durumuna göre protonasyon veya deprotonasyonların oluşumuna neden olur. Adsorban yüzeyinin yüksek pH'larda negatif yükleneceği, düşük pH'larda ise gözlenen yüksek adsorpsiyonun ise adsorban yüzeyindeki negatif yüklerin nötralizasyonundan kaynaklanabileceği düşünüldü. PNF'nin pKa değerinin 7,2 olmasından dolayı, PNF molekülleri yüksek pH'larda ayrışma nedeniyle anyonlara dönüşür. Sonuç olarak, yüksek pH'larda adsorban yüzeyinin negatif yüklenmesi ve PNF moleküllerinin anyonlara dönüşmesi adsorban ve adsorbat arasında elektrostatik itmelerle neden olacağı belirlendi. Bu durum, hem deneysel sonuçlarda olduğu gibi düşük pH değerlerinde PNF adsorpsiyonunun daha verimli olacağını gösterdi. Bu nedenle, sonraki çalışmalarda PNF çözelti pH'ları 2 olarak çalışıldı (Lu ve ark., 2016).



Şekil 6. a) pH etkisi, b) konsantrasyon etkisi, c) Langmuir ve d) Freundlich izotermi sonuçları (Adsorpsiyon koşulları: 10 mg adsorban, 25°C ve 1saat)

Figure 6. a) pH effect, b) concentration effect, c) Langmuir, and d) Freundlich isotherm results (Adsorption conditions: 10 mg adsorbent, 25°C and 1 h)

#### PNF Konsantrasyonunun Etkisi (Effect of PNP Concentration)

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyonu üzerine etkisini araştırmak için, farklı konsantrasyonlarda PNF çözeltileri ( $2,5 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $7,5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  M) hazırlandı. Adsorpsiyon deneyleri

10 mg adsorban dozajı ve 10 mL PNF çözeltisi kullanılarak pH 2,0'da ve 25°C'da gerçekleştirildi. Başlangıç PNF konsantrasyonlarına karşı % adsorpsiyon sonuçları Şekil 6b'de verildi. Sonuçlara göre, adsorpsiyon veriminde başlangıç konsantrasyonundaki artışın aksine azalma gözlemlendi. Bu durumun, adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin düşük konsantrasyonlarda doygunluğa ulaştığından kaynaklı olduğu düşünüldü. Yüksek başlangıç konsantrasyonları adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olduğu anlaşıldı (Dolaksız ve ark., 2018; Dogan ve ark., 2020). Böylece, düşük konsantrasyonlarda PNF ile GO-Epoksi-C[4]CN arasında güçlü etkileşimlerin gerçekleştiği belirlendi.

### Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

Adsorpsiyon izotermilerinin deneysel verilerini açıklamak için literatürde birçok model yayınlanmıştır. Bunlar arasında Langmuir ve Freundlich modelleri en sık kullanılan modellerdir. Bu çalışmada, PNF adsorpsiyonu ile çözeltideki denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi açıklamak için her iki model de kullanıldı.

Langmuir izotermi aşağıda belirtilen eşitlik ile uygulandı (Tabakci, 2008):

$$C_e/q_e = (1/q_0b) + (C_e/q_0) \quad (2)$$

Burada,  $C_e$  (mg/L) ve  $q_e$  (mg/g) sırasıyla çözeltilerin denge konsantrasyonunu ve dengede adsorplanan PNF miktarını ifade eder.  $C_0$  ve  $b$  ise, sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisinin bir göstergesidir.

$C_e/q_e$ 'nin  $C_e$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden  $q_0$ , kesişim noktasından ise  $b$  sırasıyla, 2,212 mg/g ve -1,159 L/mg olarak bulundu. Sonuçlar Çizelge 2'de verildi.

Freundlich izotermi ise aşağıda belirtilen eşitlik ile uygulandı (Tor ve ark., 2013; Batur ve ark., 2021):

$$\log q_e = \log K_f + (1/n)\log C_e \quad (3)$$

Burada,  $K_f$  (mg/g) ve  $n$  sırasıyla adsorpsiyon kapasitesinin kabaca bir göstergesini ve adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğunun bir göstergesi olan ampirik bir parametreyi işaret eder.  $\log q_e$ 'nin  $\log C_e$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden  $n$ , kesişim noktasından ise  $K_f$  sırasıyla, 7,148 ve 2,139 mg/g olarak bulundu. Sonuçlar Çizelge 2'de özetlendi.

**Çizelge 2.** Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları.

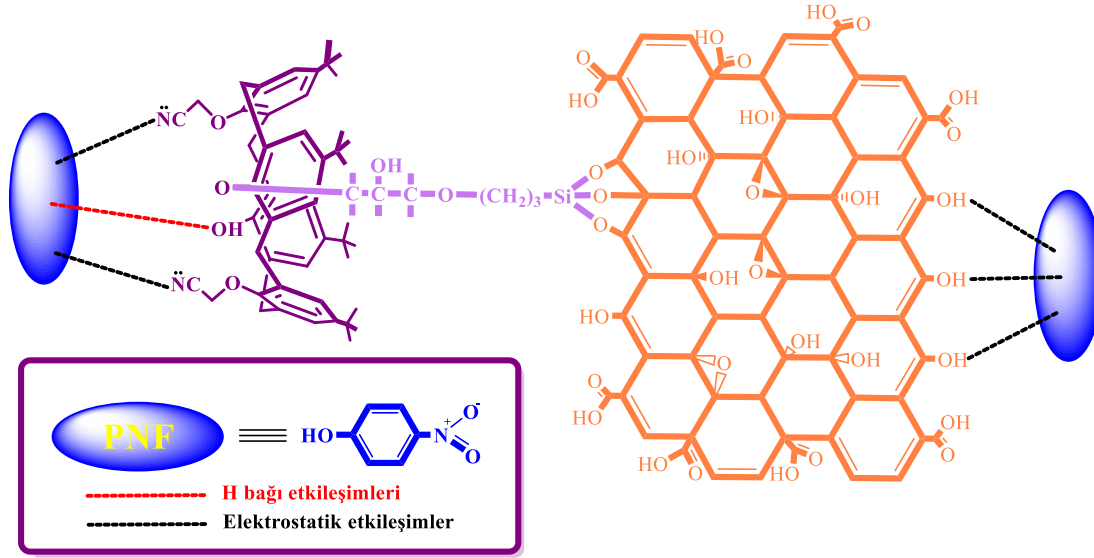
*Table 2. Langmuir and Freundlich isotherm constants and correlation coefficients.*

İzoterm	Model Sabitleri		R <sup>2</sup>
Langmuir	$q_0$ (mg/g)= 2,212	$b$ (L/mmol)=-1,159	0,895
Freundlich	$K_f$ (mg/g)= 2,139	$n$ =7,147	0,115

Sonuç olarak, R<sup>2</sup> değerlerine bakıldığında, sonuçların her iki izoterm için mükemmel bir uyum göstermediği anlaşıldı. Fakat Langmuir izotermine, Freundlich izotermine göre daha uyumlu olduğu görüldü.

### Adsorpsiyon Mekanizması (Adsorption Mechanism)

GO temelli malzemeler birçok kirlenici ile çok iyi etkileşebilecek oksijen içerikli gruplara sahiptir (Liao ve ark., 2020). Ayrıca, hem GO yapısındaki hidroksil ve karbonil grupları hem de kaliks[4]aren nitril türevinde bulunan azot atomları, PNF ile güçlü etkileşim yapma potansiyeli vardır (Rezania ve ark., 2021). GO-Epoksi-C[4]CN adsorbanı üzerine PNF'nin adsorpsiyon mekanizması Şekil 7'de gösterildi. Çözeltinin pH'ı pKa'nın ötesine geçtiğinde fenolik bileşiklerin fenolat anyonlarına dönüştüğü bilinmektedir. Bu nedenle, pH=2-4 aralığında, PNF moleküler formda GO-Epoksi-C[4]CN üzerine adsorbe edildiği düşünüldü. Böylece, hem PNF hem de adsorbanın hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşim yapma kabiliyetlerinin, hidrofobik ve van der Waals gibi moleküler etkileşimlerin yanı sıra hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimlerinin adsorpsiyon fenomeni üzerinde baskın bir rol aldığı sonucuna varıldı (Dolaksız ve ark., 2018).



Şekil 7. GO-Epoksi-C[4]CN ile PNF arasında muhtemel elektrostatik ve H bağı etkileşimleri.

Figure 7 Possible electrostatic and hydrogen bond interactions between GO-Epoxy-C[4]CN and PNF.

## SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME (RESULTS and DISCUSSIONS)

Bu çalışmada, kaliksaren temelli grafen oksit adsorbanı hazırlanarak, *p*-nitro fenolün (PNF)'ün sulu çözeltilerden giderim için kullanıldı. Bu amaçla öncelikle, grafit tozundan Hummers metodu kullanarak grafen oksit (GO) sentezlendi ve (3-glisidoksipropil)trimetoksisilan (GPTMS) ile etkileştirilerek epoksi ucundan *p*-ter-bütilkaliks[4]aren dinitril türevinin bağlanması ile GO-Epoxy-C[4]CN elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları, <sup>1</sup>H NMR ve FTIR analizleri ile gerçekleştirildi. Başlangıç çalışmalarında, önerilen adsorbanın öncü maddelerine göre oldukça yüksek performans gösterdiği görüldü. Daha sonra, pH ve başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelendi. Adsorpsiyon sonuçlarının, Langmuir izotermiyle daha uyumlu olduğu görüldü. Önerilen adsorban yüzeyine PNF adsorpsiyon mekanizmasının, elektrostatik ve hidrojen bağı etkileşimleri üzerinden ilerlediği bildirildi. Son olarak, bu çalışma ile sulu ortamlardan PNF'nin kaliksaren temelli grafen malzemeler ile yüksek performansla giderilebileceği anlaşıldı.

## TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, 10-12 Haziran 2021 tarihleri arasında Konya Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilen 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresinde sunulmuş ve ek çalışmalarla bu makaleye dönüştürülmüştür. Bu çalışma için, Konya Teknik Üniversitesi'ne sağlamış olduğu imkanlardan dolayı teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Abbas, M. N., Al-Madhhachi, A.-S. T. ve Esmael, S. A., 2019, Quantifying soil erodibility parameters due to wastewater chemicals *International Journal of Hydrology Science and Technology*, 9 (5), 550-568.
- Akceylan, E., Erdemir, S., Özçelik, E. ve Tabakçı, B., 2021, Bazı fenolik kirliliklerin imidazol türevli kaliks[4]aren içeren manyetik nanopartiküller kullanarak sulu çözeltilerden uzaklaştırılması, *Konya Journal of Engineering Sciences*, 9 (2), 442-454.
- Aladağlı, V., Temel, F. ve Tabakçı, M., 2015, Removal of *p*-Nitrophenol from Aqueous Solutions Using Aminopropyl Silica Gel-Immobilized Calix[4]Arene Polymer (C[4]APS), *Anadolu University Journal of Science and Technology-A Applied Sciences and Engineering*, 16 (2), 155.

- Aydın, M. E. ve Özcan, S., 2005, Konya yeraltı sularında klorlu fenoller, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, 20 (1), 9-18.
- Bai, L., Tajikfar, A., Tamjidi, S., Foroutan, R. ve Esmaeili, H., 2021, Synthesis of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@graphene oxide catalyst for biodiesel production from waste edible oil, *Renewable Energy*, 170, 426-437.
- Batur, E., Baytar, O., Kutluay, S., Horoz, S. ve Şahin, Ö., 2021, A comprehensive new study on the removal of Pb (II) from aqueous solution by şırnak coal-derived char, *Environ Technol*, 42 (3), 505-520.
- Caturla, F., Martín-Martínez, J. M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F. ve Torregrosa, R., 1988, Adsorption of substituted phenols on activated carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124 (2), 528-534.
- Collins, E. M., McKervey, M. A., Madigan, E., Moran, M. B., Owens, M., Ferguson, G. ve Harris, S. J., 1991, Chemically modified calix[4]arenes. Regioselective synthesis of 1,3-(distal) derivatives and related compounds. X-Ray crystal structure of a diphenol-dinitrile, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (12), 3137-3142.
- Çiplak, Z., Yıldız, N. ve Çalimli, A., 2015, Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23 (4), 361-370.
- Dogan, M., Temel, F. ve Tabakci, M., 2020, High-Performance Adsorption of 4-Nitrophenol onto Calix[6]arene-Tethered Silica from Aqueous Solutions, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30 (10), 4191-4202.
- Dolaksiz, Y. E., Temel, F. ve Tabakci, M., 2018, Adsorption of phenolic compounds onto calix[4]arene-bonded silica gels from aqueous solutions, *Reactive and Functional Polymers*, 126, 27-35.
- Dun, Y. ve Zuo, Y., 2017, Preparation and characterization of a GPTMS/graphene coating on AA-2024 alloy, *Applied Surface Science*, 416, 492-502.
- Gutsche, C. D. ve Iqbal, M., 1990, p-tert-butylcalix[4]arene, *Organic Syntheses*, 68, 234.
- Hummers, W. S. ve Offeman, R. E., 1958, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (6), 1339-1339.
- Johra, F. T., Lee, J.-W. ve Jung, W.-G., 2014, Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (5), 2883-2887.
- Liao, C., Zhao, X.-R., Jiang, X.-Y., Teng, J. ve Yu, J.-G., 2020, Hydrothermal fabrication of novel three-dimensional graphene oxide-pentaerythritol composites with abundant oxygen-containing groups as efficient adsorbents, *Microchemical Journal*, 152, 104288.
- Lu, M., Cheng, Y., Pan, S.-l. ve Wei, G.-y., 2016, Batch adsorption of p-nitrophenol by ZSM-11: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*, 57 (7), 3029-3036.
- Mahugo-Santana, C., Sosa-Ferrera, Z., Torres-Padrón, M. E. ve Santana-Rodríguez, J. J., 2010, Analytical methodologies for the determination of nitroimidazole residues in biological and environmental liquid samples: A review, *Anal Chim Acta*, 665 (2), 113-122.
- Özçelik, E., Temel, F. ve Tabakci, M., 2019, Kaliksaren türevi immobilize edilmiş merrifield reçinesi ile kaplı qcm sensöründe sulu ortamda 4-nitrofenol algılanması, *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7 (3), 595-603.
- Peng, Y., Fu, S., Liu, H. ve Lucia, L. A., 2016, Accurately Determining Esterase Activity via the Isosbestic Point of p-Nitrophenol, *2016*, 11 (4), 13.
- Rezania, S., Kamboh, M. A., Arian, S. S., Alrefaei, A. F., Alkhamis, H. H., Albeshr, M. F., Cho, J., Barghi, A. ve Amiri, I. S., 2021, Nitrile-calixarene grafted magnetic graphene oxide for removal of arsenic from aqueous media: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Chemosphere*, 268, 129348.
- Saxena, S., Tyson, T. A., Shukla, S., Negusse, E., Chen, H. ve Bai, J., 2011, Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide, *Applied Physics Letters*, 99 (1), 013104.

- Tabakci, M., 2008, Immobilization of calix[6]arene bearing carboxylic acid and amide groups on aminopropyl silica gel and its sorption properties for Cr(VI), *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 61 (1), 53-60.
- Temel, F., 2020, Merrifield Reçinesine Desteklenmiş Kaliks[4]aren Dinitro Türevinin Sulu Ortamdaki Fenolik Türler Karşı Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi, *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8 (1), 60-70.
- Temel, F., Turkyilmaz, M. ve Kucukcongar, S., 2020, Removal of methylene blue from aqueous solutions by silica gel supported calix[4]arene cage: Investigation of adsorption properties, *European Polymer Journal*, 125, 109540.
- Tor, A., Aydın, M. E., Aydın, S., Tabakci, M. ve Beduk, F., 2013, Removal of lindane from an aqueous solution by using aminopropyl silica gel-immobilized calix[6]arene, *J Hazard Mater*, 262, 656-663.
- Wang, H., Li, Z., Zhang, F., Wang, Y., Zhang, X., Wang, J. ve He, X., 2021, Comparison of Ti/Ti4O7, Ti/Ti4O7-PbO2-Ce, and Ti/Ti4O7 nanotube array anodes for electro-oxidation of p-nitrophenol and real wastewater, *Separation and Purification Technology*, 266, 118600.
- Yadav, N., Narayan Maddheshiaya, D., Rawat, S. ve Singh, J., 2020, Adsorption and equilibrium studies of phenol and para-nitrophenol by magnetic activated carbon synthesised from cauliflower waste, *Environmental Engineering Research*, 25 (5), 742-752.
- Yao, Y.-X., Li, H.-B., Liu, J.-Y., Tan, X.-L., Yu, J.-G. ve Peng, Z.-G., 2014, Removal and Adsorption of p-Nitrophenol from Aqueous Solutions Using Carbon Nanotubes and Their Composites, *Journal of Nanomaterials*, 2014, 571745.
- Zaaba, N. I., Foo, K. L., Hashim, U., Tan, S. J., Liu, W.-W. ve Voon, C. H., 2017, Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence, *Procedia Engineering*, 184, 469-477.
- Zhao, R., Li, Y., Ji, J., Wang, Q., Li, G., Wu, T. ve Zhang, B., 2021, Efficient removal of phenol and p-nitrophenol using nitrogen-doped reduced graphene oxide, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 611, 125866.





## ATIK KÂĞITTAN ELDE EDİLMİŞ SELÜLOZ NANOKRİSTALLERİ/GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİ NANOKOMPOZİT SENSÖRÜ İLE HİDROJEN PEROKSİTİN KOLORİMETRİK TESPİTİ

<sup>1</sup>Deniz UZUNOĞLU , <sup>2</sup>Ayla ÖZER 

Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mersin, TÜRKİYE

<sup>1</sup>duzunoglu@mersin.edu.tr, <sup>2</sup>ayoz@mersin.edu.tr

(Geliş/Received: 04.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 22.11.2021)

**ÖZ:** Bu çalışma; asit hidrolizi yöntemi ile atık kâğıtlardan selüloz nanokristallerinin (CNC) üretimi, üretilen CNC ve AgNO<sub>3</sub> çözeltisinin karıştırılması ve ortama NaBH<sub>4</sub> ilavesi ile Ag<sup>+</sup> iyonlarının Ag<sup>0</sup>'a indirgenmesi sonucu CNC/AgNPs nanokompozit malzemenin sentezlenmesi, CNC/AgNPs malzemesinin UV-vis spektroskopisi, DLS, SEM, EDX ve XRD yöntemleri ile karakterizasyonu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde sensör olarak kullanılabilirliği çalışmalarının sonuçlarını içermektedir. CNC/AgNPs nanokompoziti ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin nicel analizi için 0,001-1,0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi aralığında bir kalibrasyon doğrusu oluşturulmuş, CNC/AgNPs'nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'yi minimum tespit sınırı 0,7864 µM olarak belirlenmiştir. CNC/AgNPs'nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla çeşitli bileşenlerin varlığında CNC/AgNPs ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespiti çalışmaları gerçekleştirilmiş; KCl, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, oksalik asit, laktik asit, glikoz, laktoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz, üre bileşenlerinin varlığında CNC/AgNPs'nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde etkin bir şekilde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Atık kâğıt, Selüloz nanokristalleri, Gümüş nanopartikülleri, Nanokompozit malzeme, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tespiti, Kolorimetrik sensör.

### Colorimetric Detection of Hydrogen Peroxide with Cellulose Nanocrystals Obtained From Waste Paper/ Silver Nanoparticles Nanocomposite Sensor

**ABSTRACT:** This study includes the results of the studies of the production of cellulose nanocrystals (CNC) from waste paper by the acid hydrolysis method, the synthesis of nanocomposite material CNC/AgNPs as a result of mixing the produced CNC and AgNO<sub>3</sub> solution and then reducing the Ag<sup>+</sup> ions to Ag<sup>0</sup> by adding NaBH<sub>4</sub> to the medium, the characterization of CNC/AgNPs by UV-vis spectroscopy, DLS, SEM, EDX and XRD methods, and its usability as a sensor in the colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. For the quantitative analysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with CNC/AgNPs nanocomposite, a calibration line was created in the range of 0.001-1.0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, and the minimum detection limit for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of CNC/AgNPs was determined as 0.7864 µM. In order to determine the selectivity of CNC/AgNPs to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the studies of the colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with CNC/AgNPs was carried out in the presence of various components; it was concluded that CNC/AgNPs can be used effectively in the colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of KCl, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, oxalic acid, lactic acid, glucose, lactose, maltose, fructose, sucrose, urea components.

**Keywords:** Waste paper, Cellulose nanocrystals, Silver nanoparticles, Nanocomposite material, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection, Colorimetric sensor.

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ); çok sayıda oksidaz enziminin yan ürünü olmakla beraber gıda, ilaç, plastik endüstrileri, biyolojik analiz, klinik teşhis ve çevre kimyası gibi çeşitli alanlardaki önemi nedeniyle  $H_2O_2$ 'nin tespiti ve nicel analizi ile ilgili yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.  $H_2O_2$ 'nin tespitinde; titrimetrik, spektrofotometrik, florimetrik, kemilüminesans, elektrokimyasal yöntemler gibi birçok analitik teknik geliştirilmiştir. Bunların arasında, spektrofotometrik ve elektrokimyasal yöntemler basit olması, yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip olması nedeniyle birçok alanda sıklıkla tercih edilmektedir (Yavuz, 2016). Konu ile ilgili literatür değerlendirildiğinde,  $H_2O_2$ 'nin kolorimetrik tespitinin yapılabilmesi amacıyla birçok nanomalzemenin sentezlendiği ve bu nanomalzeme temelli sensörlerin  $H_2O_2$ 'nin kolorimetrik tespitinde etkin olarak kullanılabilirliği görülmektedir. Günümüzde özellikle klinik teşhis alanında düşük derişimlerdeki  $H_2O_2$  tespitinin yapılabilmesi ile ilgili araştırmalar hali hazırda sürmektedir. Bu alanda, vücutta aşırı  $H_2O_2$  üretiminin veya vücuda gereğinden fazla  $H_2O_2$  alınmasının DNA hasarı, yaşlanma ve nörodejeneratif hastalıklar gibi patolojik değişikliklere neden olabileceğini gösteren birçok çalışma bulunmaktadır. Ayrıca, literatürde aşırı  $H_2O_2$  üretiminin kötü huylu tümör, Parkinson hastalığı, Alzheimer hastalığı gibi hastalıkların oluşumu ile yakından ilişkili olabileceği belirtilmiş (Diehn ve diğ., 2009; Temple ve diğ., 2005);  $H_2O_2$  ile bu hastalıklar arasındaki ilişkiyi aydınlatmakta,  $H_2O_2$ 'nin karmaşık biyolojik ortamlarda hassas olarak izlenmesi ile ilgili birtakım zorluklarla karşılaşılacağı de vurgulanmıştır. Yöntemin uygulamasına sınırlama getiren bu durumun iyileştirilmesine/geliştirilmesine yönelik olarak; günümüzde halen sensör olarak kullanılacak nanomalzemelerin aktivitelerinin, hassasiyetlerinin, seçiciliklerinin ve kararlılıklarının artırılması ile ilgili çalışmalar hızla devam etmektedir (Li ve diğ., 2018). Sensör olarak kullanılacak bu malzemelerin hali hazırda kullanılan geleneksel  $H_2O_2$  tespit yöntemlerine alternatif olabilmesi için düşük maliyetli olması gerekmektedir. Maliyeti düşürmek amacı ile bu çalışmada,  $H_2O_2$ 'nin nicel tespitinde kullanılacak bir nanokompozit malzemenin sentezi ve karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Çalışma kapsamında atık kâğıtlardan selüloz nanokristalleri üretimi yapılmış, hazırlanan selüloz nanokristalleri (CNC) ile literatürde kullanılabilirliği kanıtlanan gümüş nanopartikülleri (AgNPs) bir araya getirilip nanokompozit bir malzeme CNC/AgNPs sentezlenmiştir. Selülozik nano yapılar ile metalik nanopartikülleri bir araya getirilerek sentezlenen kompozit malzemeler; metal nanopartiküllerin lokal yüzey plazmon rezonansı (SPR) etkisi sayesinde benzersiz elektronik ve optik özelliklere sahip olabilmektedirler. Selülozik nano yapılar ile metalik nanopartiküller arasındaki sinerjik etki; çözeltideki metalik katyonlar ile hidroksil ve sülfat grupları gibi selüloz moleküllerinin yüksek elektron yoğunluklu bölgeleri arasındaki elektrostatik etkileşimler nedeniyle metal nanopartiküllerin selüloz yüzeyine bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Selüloz; Dünya'da en bol bulunan bileşiklerden bir tanesidir ve odun, pamuk, kâğıt, kenevir, bakteri, yosun gibi lignoselülozik hammadde kaynaklarından elde edilmekte olup, 5-500 nanometre çapında, yüzlerce mikrometre uzunluğundaki selülozun kristal veya lifli birimlerini içerirler. Sahip olduğu fiziksel, kimyasal ve morfolojik özellikleri nedeniyle elde edilen ürünlere üstün özellikler kazandırmaktadır (Olgaç, 2019). Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) ve Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı (SKSV)'nin 2018 yılı verilerine göre Türkiye'de toplanan toplam atık kağıt miktarı 3.164.776 tondur. Bu miktar göz önüne alındığında, atık kâğıttan elde edilen bir nanomalzemenin  $H_2O_2$ 'nin tespitinde değerlendirilmesi ile atık bir malzemenin yeni bir kullanım alanının yaratılması ve böylelikle bu malzemenin ekonomik değere dönüştürülmesi mümkün görünmektedir.

**MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)****Atık Kâğıtlardan Selüloz Nanokristallerinin Eldesi ve Karakterizasyonu (Characterization and Preparation of Cellulose Nanocrystals from Waste Papers)**

Atık kâğıttaki selüloz liflerinin şişmesi için, atık kâğıt/NaOH çözeltisi oranı (w/v) 1/20 olacak şekilde, %5'lik NaOH çözeltisi ile atık kâğıtlar 100 °C'de 90 dk süre ile ısıtıcı tablada bekletilmiş; daha sonra karışım, filtre kâğıdı ile süzülerek, yıkama suyunun pH'sı nötr oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Bu uygulamadan sonra elde edilen katı kısım (kâğıt hamuru), kâğıt hamuru/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi oranı (w/v) 1/14 olacak şekilde %64'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile 45 °C'de 30 dk manyetik olarak karıştırılmış; bu asit ile hidroliz reaksiyonu, ortama hacimce 20 kat soğuk su ilavesiyle durdurulmuştur. Bu işlemler sonrasında elde edilen selüloz nanokristalleri (CNC), 6000 rpm'de santrifüjlenerek, yıkama suyunun pH'sı nötr olana kadar saf su ile yıkanmış; sonuçta CNC içeren süspansiyon elde edilmiş; süspansiyon deneylerde kullanılmak üzere buzdolabında +4 °C'de saklanmıştır (Orue ve diğ., 2017). Sentezlenen CNC malzemesi; Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi (DLS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDX) ile karakterize edilmiştir.

**Atık Kâğıttan Elde Edilmiş Selüloz Nanokristalleri/Gümüş Nanopartikülleri Nanokompozitinin Sentezi ve Karakterizasyonu (Synthesis and Characterization of Cellulose Nanocrystals/Silver Nanoparticles from Waste Paper Nanocomposite)**

Hazırlanan CNC süspansiyonundan alınan 4,0 mL hacim ile 10<sup>-3</sup> M 100 mL AgNO<sub>3</sub> çözeltisi bir erlende karıştırılmış; karışım kaynama sıcaklığına ulaşıncaya kadar ısıtılarak, karışım bu sıcaklıkta 5 dk boyunca karıştırılmıştır. 5 dk sonunda, kaynayan karışıma 4x10<sup>-3</sup> M 1,0 mL NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ilave edilmiş, 40 dk süre ile 1000 rpm hızında manyetik olarak karıştırma işlemi sürdürülmüştür. İşlem sırasında NaBH<sub>4</sub> indirgeyicisi ile kimyasal indirgenme sonucu gümüş nanopartikülleri (AgNPs) oluşurken, işlem sonucunda CNC/AgNPs nanokompozit malzemesi sentezlenmiştir. CNC/AgNPs nanokompozitini içeren çözelti oda sıcaklığında ve ışık görmeyen bir yerde saklanmıştır (Teodoro ve diğ., 2019). Hazırlanan CNC/AgNPs nanokompozitini içeren çözeltinin UV-vis spektrofotometresinde spektrum taraması yapılmış, maksimum absorpsiyon piki verdiği dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) tespit edilmiştir. Sentezlenen CNC/AgNPs nanokompoziti; DLS, SEM, EDX, X-ışını Difraksiyonu (XRD) ile karakterize edilmiştir.

**CNC/AgNPs Nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin Kolorimetrik Tespitinde Sensör Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması (Investigation of the Usability of CNC/AgNPs Nanocomposite as a Sensor for the Colorimetric Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

CNC/AgNPs nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde sensör olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla UV-vis spektrofotometresi küveti içerisinde, 2,5 mL CNC/AgNPs nanokompozitini içeren çözelti üzerine, fosfat tamponu (pH=7,4) içerisinde hazırlanan 1,5 mL 10<sup>-6</sup> ve 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltileri ayrı ayrı eklenmiş; elde edilen karışımın  $\lambda_{max}$ 'daki absorpsiyon azalmaları UV-vis spektrofotometresinde spektrum taraması yapılarak belirlenmiştir (Teodoro ve diğ., 2019).

**CNC/AgNPs Nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için Minimum Tespit Sınırının Belirlenmesi (Determination of Minimum Detection Limit of CNC/AgNPs Nanocomposite for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

CNC/AgNPs nanokompoziti varlığında AgNPs'nin oksidasyonu temeline dayanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik ve nicel tespiti amacı ile; UV-vis spektrofotometresi küveti içerisinde, 2,5 mL hazırlanan CNC/AgNPs nanokompozitini içeren çözelti üzerine, fosfat tamponu (pH=7,4) içerisinde farklı derişimlerde (0,001-500  $\mu$ M) hazırlanan 1,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltileri eklenmiş ve elde edilen karışımların  $\lambda_{max}$ 'daki absorpsiyon

azalmaları UV-vis spektrofotometresi ile ölçülerek kaydedilmiştir. Farklı  $H_2O_2$  derişimlerine karşı bu derişimlerde okunan absorbans azalma değerleri grafiğe geğirilmiş, kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur (Teodoro ve diğ., 2019). Elde edilen doğrunun eğimi ve kontrol çözeltisinin standart sapma değeri kullanılarak CNC/AgNPs nanokompozitinin minimum tespit sınırı ( $LOD=3\sigma/s$ ) hesaplanmıştır.

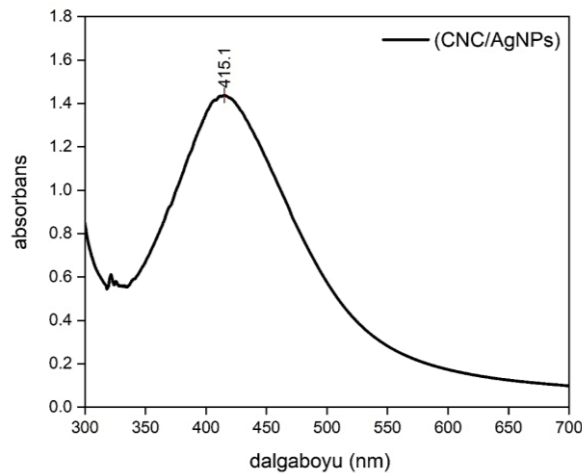
### **$H_2O_2$ 'nin Kolorimetrik Tespitinde CNC/AgNPs Nanokompozitinin Seçiciliğinin Belirlenmesi (Determination of Selectivity of CNC/AgNPs Nanocomposite for Colorimetric Detection of $H_2O_2$ )**

Literatürde  $H_2O_2$ 'nin karmaşık biyolojik ortamlarda hassas olarak izlenmesi ile ilgili bir takım zorluklarla karşılaştığı belirtilmiştir. Bu durum göz önüne alınarak biyolojik ortamlarda bulunabilecek; NaCl, KCl,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ , glikoz, laktoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz, üre, oksalik asit, laktik asit gibi farklı bileşenlerin varlığında CNC/AgNPs nanokompoziti ile  $H_2O_2$ 'nin kolorimetrik tespiti gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla; UV-vis spektrofotometresi küveti içerisinde, belirtilen farklı bileşenlerin bireysel ve  $H_2O_2$  ile karışım olarak varlığında; 2,5 mL hazırlanan CNC/AgNPs nanokompozitini içeren çözeltinin üzerine, fosfat tamponu ( $pH=7,4$ ) içerisinde hazırlanan  $1,5\text{ mL } 10^{-3}\text{ M}$  bileşen çözeltisinin eklenmesi sonucu elde edilen karışımın  $\lambda_{max}$ 'daki absorbans değerleri UV-vis spektrofotometresi ile ölçülerek kaydedilmiştir. Bileşenlerin  $H_2O_2$  ile karışım olarak varlığında etkisinin incelenmesi amacıyla ise; 2,5 mL hazırlanan CNC/AgNPs nanokompozitini içeren çözeltinin üzerine, fosfat tamponu ( $pH=7,4$ ) içerisinde hazırlanan  $0,75\text{ mL } 10^{-3}\text{ M}$  bileşen ve  $0,75\text{ mL } 10^{-3}\text{ M}$   $H_2O_2$  çözeltilerinin eklenmesi sonucu elde edilen karışımın  $\lambda_{max}$ 'daki absorbans değerleri UV-vis spektrofotometresi ile ölçülerek kaydedilmiştir (Zhang ve Li, 2016).

## **BULGULAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)**

### **CNC ve CNC/AgNPs Nanokompozitinin Karakterizasyonu (The Characterization of CNC and CNC/AgNPs Nanocomposite)**

Sentezlenen CNC/AgNPs nanokompozitinin UV-vis spektrofotometresinde 300-700 nm dalga boyu aralığında spektrum taraması yapılmış; elde edilen spektrum Şekil 1'de sunulmuştur.



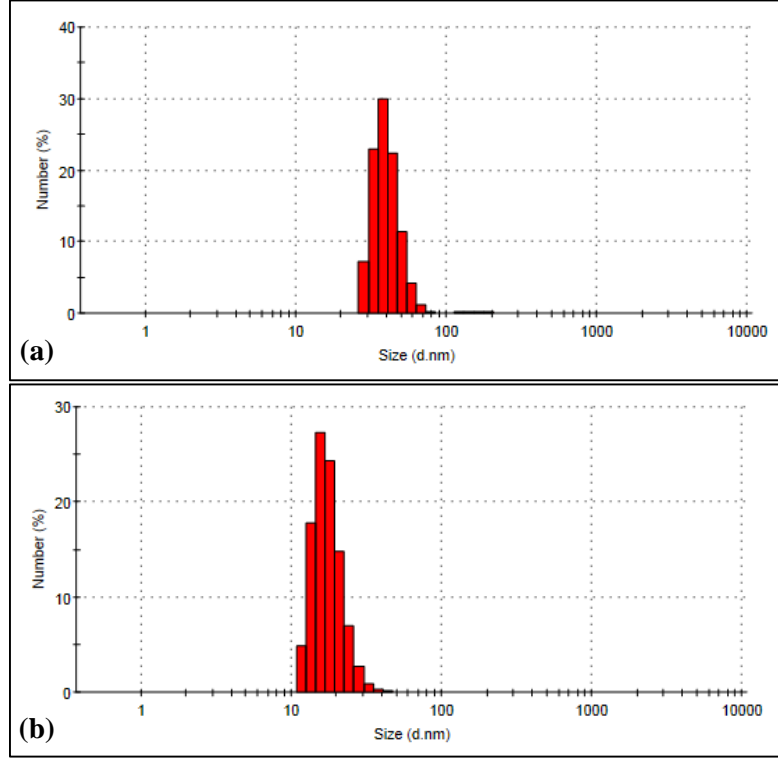
**Şekil 1.** CNC/AgNPs nanokompoziti içeren çözeltinin UV-vis spektrum taraması  
*Figure 1.* UV-vis spectrum scanning of the solution containing CNC/AgNPs nanocomposite

Şekil 1'den, CNC/AgNPs nanokompozitinin yaklaşık 415 nm'de karakteristik absorpsiyon piki ( $\lambda_{max}$ ) verildiği görülmektedir. Bu tek güçlü absorpsiyon piki koloidal gümüşün yüzey plazmon rezonansından

kaynaklandığı düşünülmektedir. Mie teorisine göre; UV-vis spektrumunda elde edilen tek güçlü absorpsiyon piki AgNPs'nin küresel bir yapıya sahip olduğunu ve anizotropik parçacıklar oluşturmadığını göstermektedir. Ayrıca, CNC/AgNPs nanokompozitinin AgNPs'den kaynaklı absorpsiyon bandının, literatürlerdeki AgNPs'e kıyasla daha geniş bir dalga boyu aralığında yer aldığı tespit edilmiştir (Liu ve diğ., 2014; Chudasama ve diğ., 2010). Teorik olarak AgNPs karakteristik pikinin ( $\lambda_{max}$ ) konumu ve şiddetinin; AgNPs'nin şekli, boyutu ve yüzey kaplama hızı ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Özellikle, yüzey kaplama maddeleri ve kaplama oranı, malzemenin UV absorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Henglein ve Giersig; 1999). Bu durumlar göz önüne alındığında; literatüre göre bu çalışmadaki  $\lambda_{max}$ 'ın daha geniş dalga boyu aralığında elde edilmesinin; CNC'nin AgNPs'nin hem kompozit oluşturmada şablonu hem de kaplama maddesi olarak görev yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

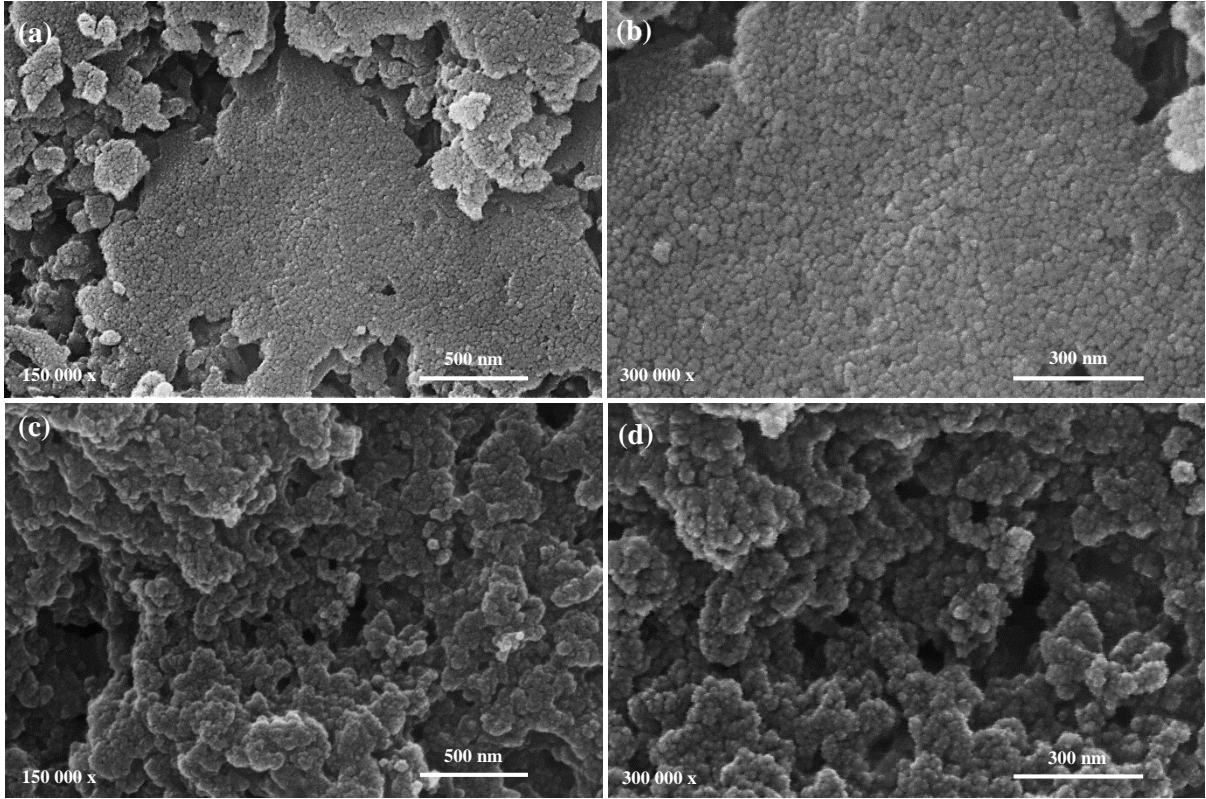
CNC/AgNPs nanokompoziti sentezi için bir mekanizma önerilebilir (Teodoro ve diğ., 2019): *i.* Hazırlanan CNC süspansiyonu ile AgNO<sub>3</sub> çözeltisinin kaynama sıcaklığına kadar ısıtılması sırasında gümüş katyonları negatif yüklü CNC yüzeyine adsorplanması, *ii.* Ortama NaBH<sub>4</sub> eklenmesi ile CNC yüzeyindeki Ag<sup>+</sup> iyonları Ag<sup>0</sup>'a indirgenmesi, *iii.* CNC/AgNPs nanokompozitinin sentezlenmesi. Sentezlenen CNC/AgNPs nanokompoziti içeren çözelti açık kahverenginde olup, Şekil 1'de görüldüğü gibi 415 nm'de karakteristik absorpsiyon pikine sahiptir.

CNC ve CNC/AgNPs nanokompozitinin partikül boyut dağılımları Zetasizer cihazında DLS yöntemi kullanılarak analiz edilmiş, elde edilen partikül boyut dağılımları Şekil 2 (a) ve (b)'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre; CNC'nin ve CNC/AgNPs nanokompozitinin ortalama partikül çapları sırasıyla 226,7469 nm ve 109,5197 nm olarak belirlenmiştir. CNC içeriğinde en yoğun bulunan partiküller %30 oranında 37,84 nm boyutunda iken; CNC/AgNPs nanokompoziti içeriğindeki en yoğun partiküller ise %27,3 oranında 15,69 nm boyutuna sahiptirler. CNC'nin ve CNC/AgNPs nanokompozitinin polidispersite indeksleri (PDI) ise sırasıyla 0,360 ve 0,395 olarak belirlenmiştir. Nanopartiküllerin partikül boyutu dağılımını gösteren PDI değeri genel olarak 0,1-0,25 arasında olduğunda monodispers yani dar bir dağılım elde edilirken; PDI değeri 0,5'in üzerinde olduğunda geniş çaplı partiküllerin varlığına ve topaklaşmaya bağlı olarak geniş bir partikül boyutu dağılımı olduğu gösterir (Özkahraman ve diğ., 2014). Buna göre; CNC ve CNC/AgNPs nanokompozitinin monodisperse yakın nispeten dar bir dağılım gösterdiği söylenebilir.



**Şekil 2. (a) CNC'nin, (b) CNC/AgNPs nanokompozitinin DLS analiz sonuçları**  
*Figure 2. DLS analysis results of (a) CNC, (b) CNC/AgNPs nanocomposite*

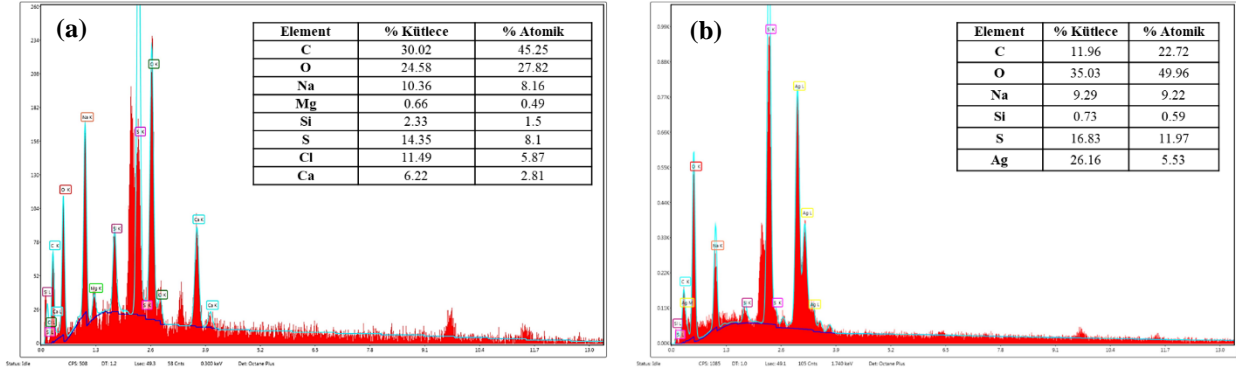
CNC ve CNC/AgNPs nanokompozitinin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SEM görüntüleme tekniği kullanılmış, SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3 (a)-(d)'de sunulmuştur. CNC ve CNC/AgNPs nanokompozit malzemelerinin küre benzeri yapıya sahip oldukları Şekil 3 (a)-(d)'den görülmektedir. Image-J programında en az 100 partikül kullanılarak CNC ve CNC/AgNPs nanokompozitinin ortalama partikül boyutları sırasıyla  $18,55 \pm 2,13$  nm ve  $9,70 \pm 1,59$  nm olarak hesaplanmış, CNC ve CNC/AgNPs nanokompozitinin SEM analizi ile belirlenen ortalama partikül boyutlarının DLS ile belirlenen boyuttan daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, DLS analizi yapılırken malzemenin sıvı içerisinde çözünmesi ile partiküllerin hidrodinamik çaplarının belirlenmesidir. Bu durumda, partiküllerin çevresini sıvı bir sınır tabakası kaplamakta ve susuz durumda analiz yapılan SEM analizine göre partikül boyutları daha yüksek çıkmaktadır. Ayrıca, CNC/AgNPs nanokompozitinin partikül boyutunun daha küçük olması sebebi ile CNC'ye göre daha çok topaklandığı Şekil 3 (a)-(d)'den görülmektedir.



**Şekil 3.** (a) CNC (150 000 x büyütme), (b) CNC (300 000 x büyütme), (c) CNC/AgNPs nanokompoziti (150 000 x büyütme), (d) CNC/AgNPs nanokompoziti (300 000 x büyütme)'nin SEM görüntüleri

*Figure 3. SEM images of (a) CNC (150 000x magnification), (b) CNC (300 000x magnification), (c) CNC/AgNPs nanocomposite (150 000x magnification), (d) CNC/AgNPs nanocomposite (300 000x magnification)*

CNC ve CNC/AgNPs nanokompozitinin elementel bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla EDX analizi yapılmış; EDX spektrumları ile elementel analiz sonuçları Şekil 4 (a)-(b)'de sunulmuştur. CNC malzemesinin içeriğinde oran olarak en çok C (%30,02) ve O (%24,58) elementlerinin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, CNC yapısındaki S ve Na elementlerinin sentez sırasında kullanılan  $H_2SO_4$  ve NaOH'tan; Si elementinin atık kâğıdın bileşiminden kaynaklandığı (Sofla ve diğ., 2016); diğer Cl, Ca ve Mg elementlerinin ise safsızlık olduğu düşünülmektedir. CNC/AgNPs nanokompoziti içeriğinde ise CNC yapısından kaynaklanan C (%11,96), O (%35,03), S (%16,83), Na (%9,29) ve Si (%0,73) elementlerinin yanı sıra gümüş nanopartikülden kaynaklanan Ag (%26,16) elementinin olduğu EDX analizi sonuçlarından görülmektedir. CNC/AgNPs nanokompozitinin içerdiği O elementinin CNC'den daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, sentezlenen gümüş nanopartiküllerinin bir miktar oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, CNC/AgNPs nanokompozitinin CNC içeriğindeki safsızlıkları (Cl, Ca ve Mg) içermediği Şekil 4 (b)'den görülmektedir.

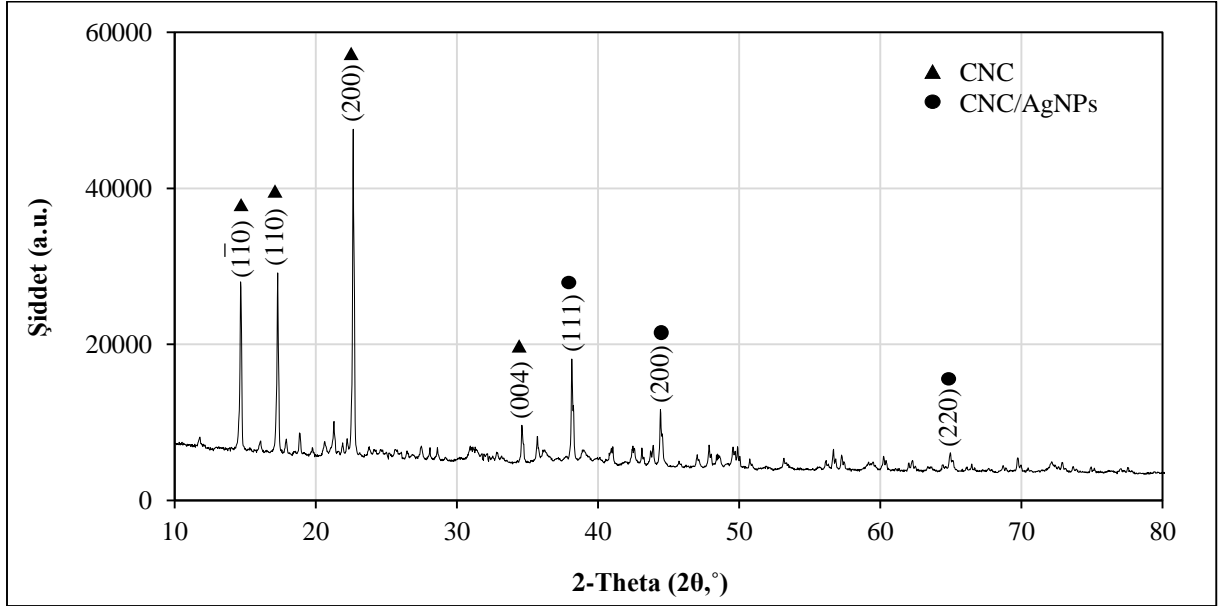


Şekil 4. (a) CNC ve (b) CNC/AgNPs nanokompozitinin EDX spektrumu ve elementel bileşimi

Figure 4. EDX spectrum and the elemental composition of (a) CNC and (b) CNC/AgNPs nanocomposite

Selüloz, doğası gereği amorf olan hemiselüloz ve ligninin aksine kristal bir yapıya sahiptir. Bunun nedeninin, selülozun sahip olduğu hidrojen bağı etkileşimleri ve bitişik molekülleri arasındaki Van der Waals kuvvetleri olduğu düşünülmektedir (Johar ve diğ., 2012). Bu bilgilere dayanarak, CNC/AgNPs nanokompozitinin kristal yapısının ortaya konulması amacıyla XRD analizi yapılmış, elde edilen XRD spektrumları Şekil 5’te sunulmuştur. Selülozun; selüloz-I $\alpha$ , selüloz-I $\beta$  ve selüloz-II olmak üzere 3 farklı kristal yapıya sahip olduğu bilinmektedir (Santmartí ve Lee, 2018). Bunlar arasında; CNC/AgNPs nanokompozitinin selüloz-I $\beta$  kristal yapısına ait karakteristik pikleri içerdiği belirlenmiş, buna göre; 14,9°, 17,2°, 22,7°, 34,7° 2 $\theta$  değerlerinde elde edilen piklerin sırasıyla yaklaşık selüloz-I $\beta$  kristal yapısına ait karakteristik (110), (110), (200) ve (004) düzlemlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir (Lee ve diğ., 2009; Hu ve diğ., 2014; Theivasanthi ve diğ., 2018). 38,1°, 44,4° ve 65° 2 $\theta$  değerlerinde elde edilen piklerin ise sırasıyla yüzey merkezli kübik yapıdaki Ag’ye ait karakteristik (111), (200) ve (220) düzlemlerini temsil ettiği belirlenmiştir (Zhang ve diğ., 2019). Bu pikler haricinde kalan küçük şiddetli piklerin ise CNC/AgNPs nanokompoziti yapısında bulunan bazı safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu safsızlıklardan kaynaklı CNC ve AgNPs’ye ait bazı pik değerlerinde küçük miktarlarda kaymaların olduğu da tespit edilmiştir (Xu ve diğ., 2013).



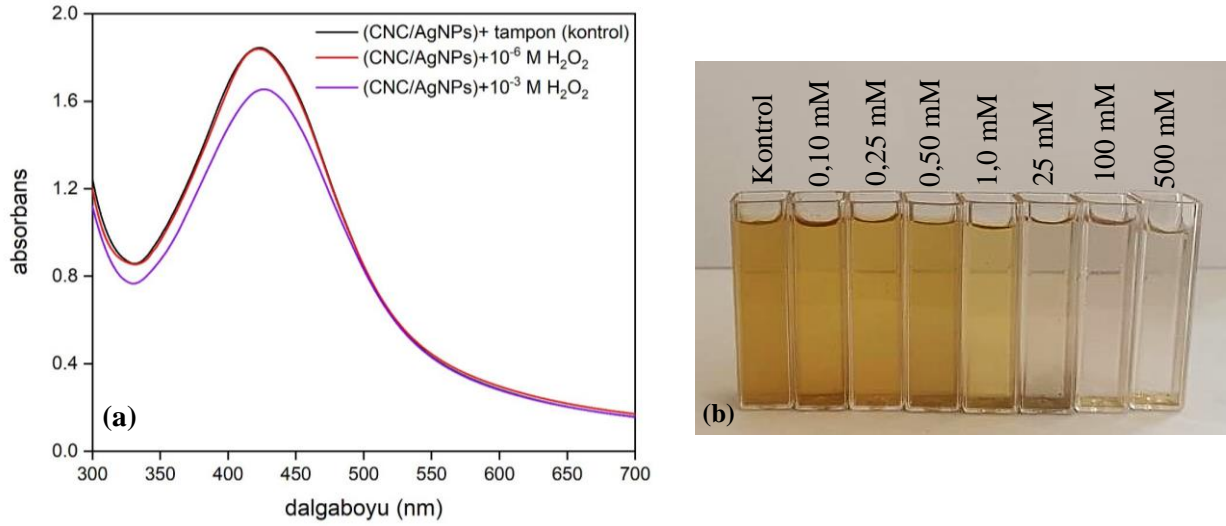


Şekil 5. CNC/AgNPs nanokompozitinin XRD grafiği

Figure 5. XRD plot of CNC/AgNPs nanocomposite

#### CNC/AgNPs Nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin Kolorimetrik Tespitinde Sensör Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması (Investigation of the Usability of CNC/AgNPs Nanocomposite as a Sensor for the Colorimetric Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

CNC/AgNPs nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde sensör olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla UV-vis spektrofotometresi küveti içerisinde, 2,5 mL CNC/AgNPs nanokompoziti içeren çözeltinin üzerine, fosfat tamponu (pH=7,4) içerisinde hazırlanan 1,5 mL 10<sup>-6</sup> ve 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltileri ayrı ayrı eklenmiş; elde edilen karışımın 415 nm'deki absorbans azalmaları UV-vis spektrofotometresinde spektrum taraması yapılarak belirlenmiştir. Elde edilen spektrum taramalarına (Şekil 6 (a)) göre, 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi eklenen CNC/AgNPs nanokompozitinin 415 nm'deki absorpsiyon pikinde belirgin bir azalma olduğu görülürken, 10<sup>-6</sup> M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi eklenen CNC/AgNPs nanokompozitinin 415 nm'deki absorpsiyon pikinde oldukça az bir azalma olduğu görülmektedir. Bu durum, CNC/AgNPs nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde sensör olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.



**Şekil 6. (a)** Tampon,  $10^{-6}$  M  $H_2O_2$  ve  $10^{-3}$  M  $H_2O_2$  çözeltileri eklenen CNC/AgNPs nanokompoziti içeren karışımların UV-vis spektrum taramaları, **(b)** CNC/AgNPs nanokompoziti içeren çözeltiliye artan derişimlerde  $H_2O_2$  eklenmesi sonucu rengi açılan karışımların fotoğrafı

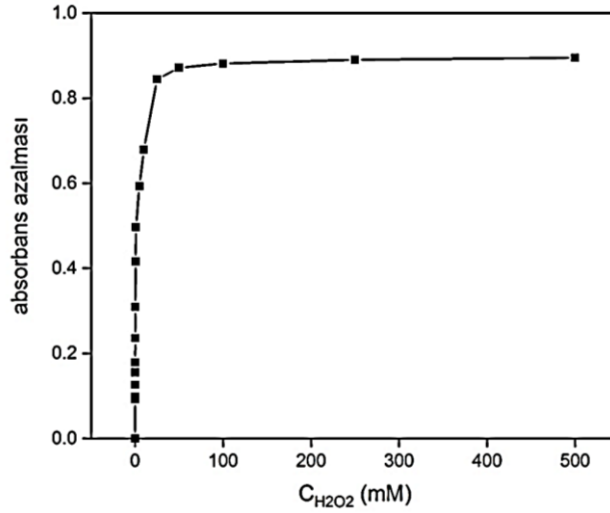
*Figure 6. (a) UV-vis spectrum scans of CNC/AgNPs nanocomposite containing mixtures where added buffer,  $10^{-6}$  M  $H_2O_2$  and  $10^{-3}$  M  $H_2O_2$  solutions, (b) Photograph of mixtures that lighten as a result of adding increasing concentrations of  $H_2O_2$  to the solution containing CNC/AgNPs nanocomposite*

CNC/AgNPs ile  $H_2O_2$ 'nin kolorimetrik tespiti mekanizması Eşitlik 1'de verilen Ag ile  $H_2O_2$  arasındaki redoks reaksiyonuna dayandığı düşünülmektedir. Bu mekanizmaya göre; CNC/AgNPs nanokompoziti içeriğindeki AgNPs'nin katalitik etkisi ile  $H_2O_2$  su ve oksijen oluşturacak şekilde bozunurken, AgNPs içeriğindeki  $Ag^0$ 'nın oksidasyona uğraması sonucu  $Ag_2O$ 'ya dönüşümü gerçekleşir. Bu reaksiyon sonucunda ortama  $H_2O_2$  çözeltisinin eklenmesi ile açık kahverenkli olan CNC/AgNPs nanokompoziti içeren çözeltinin rengi açılır ve bu çözelti rengindeki açılma ortama eklenen  $H_2O_2$  derişimi arttıkça artar (Şekil 6 (b)). Bu durumda CNC/AgNPs nanokompozitinin 415 nm'deki absorpsiyon pikinin şiddetinde azalmalar meydana gelir (Farrokhnia ve diğ., 2017).



#### CNC/AgNPs Nanokompozitinin $H_2O_2$ için Minimum Tespit Sınırının Belirlenmesi (Determination of Minimum Detection Limit of CNC/AgNPs Nanocomposite for $H_2O_2$ )

CNC/AgNPs nanokompoziti içeriğindeki AgNPs'nin oksidasyonu temeline dayanan  $H_2O_2$ 'nin kolorimetrik ve nicel tespiti amacı ile UV-vis spektrofotometresi küveti içerisinde, 2,5 mL hazırlanan CNC/AgNPs nanokompoziti çözeltisi üzerine, fosfat tamponu (pH=7,4) içerisinde farklı derişimlerde (0,001-500  $\mu$ M) hazırlanan 1,5 mL  $H_2O_2$  çözeltileri eklenmiş ve elde edilen karışımların 415 nm'deki absorpsiyon azalmaları UV-vis spektrofotometresi ile ölçülerek kaydedilmiştir. Farklı  $H_2O_2$  çözeltisi eklenen CNC/AgNPs nanokompozitinin kontrol karışımına (CNC/AgNPs+1,5 mL tampon çözeltisi) göre 415 nm'deki absorpsiyon azalmaları Şekil 7'de sunulmuştur.

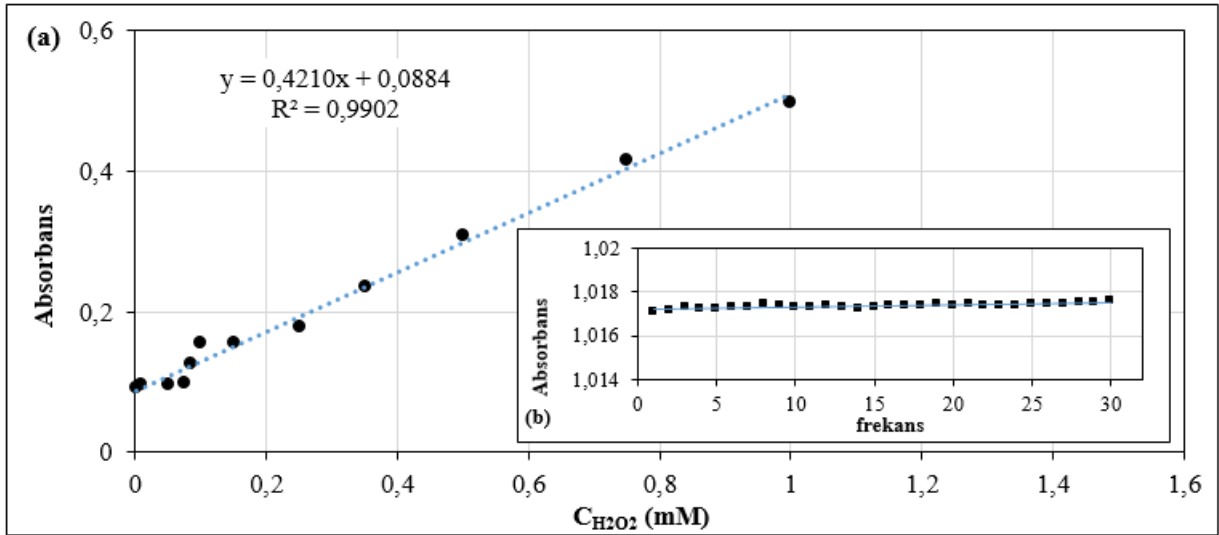


**Şekil 7.** Farklı derişimlerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi eklenen CNC/AgNPs nanokompoziti içeren karışımların kontrol karışımına göre 415 nm'deki absorbans azalmaları

*Figure 7.* The absorbance decreases compared to the control mixture at 415 nm of the mixtures containing CNC/AgNPs nanocomposite to which different concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions were added

Şekil 7'ye göre; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi arttıkça 415 nm'deki absorbans azalmalarının 50 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimine kadar arttığı, daha sonra yaklaşık sabit kaldığı gözlenmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi artışı ile ortamdaki AgNPs'nin oksidasyonunun artması sonucu absorbans değerlerinde azalmaların olduğu, 50 mM'dan daha yüksek derişimlerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesi durumunda ise ortamda oksidasyona uğrayacak yeterli miktarda AgNPs olmaması nedeniyle absorbans değerlerinde belirgin bir azalmanın gözlenmediği ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin bu derişiminden sonra 415 nm'deki absorbans azalmalarının yaklaşık sabit kaldığı gözlenmiştir.

CNC/AgNPs nanokompoziti ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin nicel tespitinin yapılabilmesi amacıyla Şekil 7'de verilen grafiğin doğrusal kısmı kullanılarak bir kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerine karşı bu derişimler için elde edilen absorbans azalmaları kullanılarak çizilen kalibrasyon doğrusu Şekil 8'de verilmiştir. Elde edilen kalibrasyon doğrusunun denklemi 0,001-1,0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişim aralığı için  $A = 0,4210 \cdot C_{H_2O_2} + 0,0884$  şeklindedir.



Şekil 8. (a) CNC/AgNPs nanokompoziti ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde kullanılacak kalibrasyon doğrusu, (b) kontrol çözeltisinin 415 nm'de ölçülen 30 absorbans değeri

Figure 8. (a) The calibration line to be used in the colorimetric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with CNC/AgNPs nanocomposite, (b) 30 absorbance values of the control solution measured at 415 nm

Şekil 8'de verilen doğrunun eğimi ve kontrol çözeltisinin standart sapma değeri kullanılarak CNC/AgNPs nanokompozitin minimum tespit sınırı ( $LOD=3\sigma/s$ ) 0,7864  $\mu$ M olarak hesaplanmıştır. CNC/AgNPs nanokompoziti ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespiti prosesinde doğrusal tespit aralığının ve CNC/AgNPs nanokompozitinin LOD değerinin karşılaştırılması amacıyla bir literatür taraması yapılmış ve sonuçlar Çizelge 1'de özetlenmiştir. Literatürde verilen diğer çalışmalara göre CNC/AgNPs nanokompozitinin kalibrasyon doğrusunun derişim aralığı nispeten geniş ve LOD değeri kabul edilebilir düzeyde düşük olduğu için CNC/AgNPs nanokompozitinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitinde sensör olarak etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

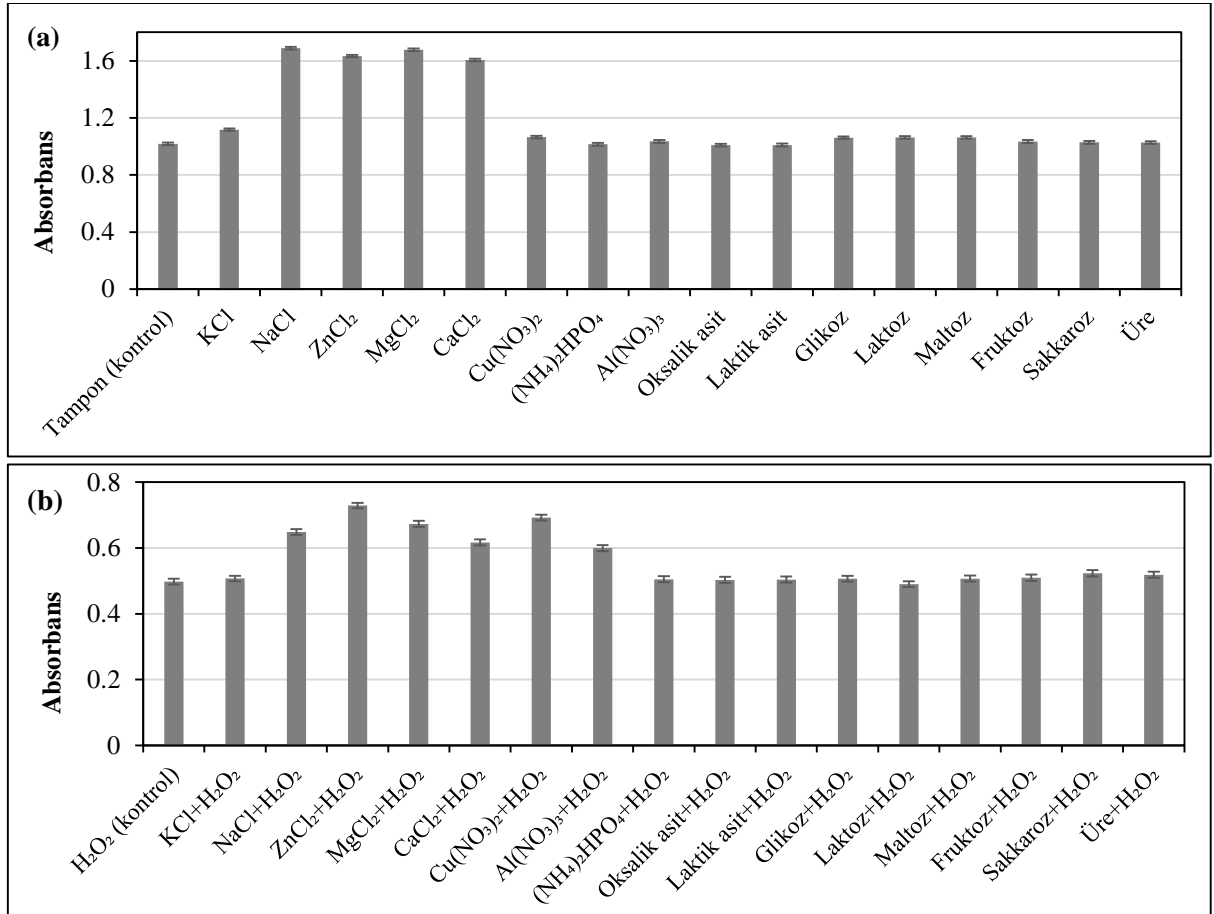
Çizelge 1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespiti proseslerine ait doğrusal tespit aralıkları ve LOD değerleri

Table 1. The linear detection ranges and LOD values of the colorimetric detection processes of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Kolorimetrik Sensör	Doğrusal aralık	LOD	Kaynak
Yeşil sentezlenmiş AgCl nanopartikülleri	1,0-120 $\mu$ M	8,6 nM	Farrokhnia ve diğ., 2017
Nişasta-Ag nanopartikülleri	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-6</sup> M	0,4 $\mu$ M	Vasileva ve diğ., 2011
Ag nanopartikülleri	50 $\mu$ M-5,0 mM	0,50 $\mu$ M	Amirjani ve diğ., 2016
CNC/AgNPs nanokompoziti	0,001-1,0 mM	0,7864 $\mu$ M	Bu çalışma
(Poli (dialildimetilamonyum klorür))-(Au+Ag) nanopartikülleri	6,25-1250 $\mu$ M	1,2 $\mu$ M	Rivero ve diğ., 2017
Ag nanopartikülleri	10-80 $\mu$ M	1,60 $\mu$ M	Nitinaivinij ve diğ., 2014
Farklı morfolojideki Ag nanopartikülleri	1 nm-1 $\mu$ M (üçgensel) 10-40 $\mu$ M (küresel) 200-500 $\mu$ M (kübik)	0,37 nm 5,0 $\mu$ M 110 $\mu$ M	Zhang ve Li, 2016

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin Kolorimetrik Tespitinde CNC/AgNPs Nanokompozitinin Seçiciliğinin Belirlenmesi (Determination of Selectivity of CNC/AgNPs Nanocomposite for Colorimetric Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Literatürde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin karmaşık biyolojik ortamlarda hassas olarak izlenmesi ile ilgili birtakım zorluklarla karşılaşıldığı bildirilmiştir. Bu durum göz önüne alınarak bu çalışmada; biyolojik ortamlarda bulunabilecek NaCl, KCl, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, glikoz, laktoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz, üre, oksalik asit, laktik asit gibi farklı bileşenlerin varlığında CNC/AgNPs nanokompoziti ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespiti gerçekleştirilerek, bu bileşenlerin bireysel ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile birlikte eklenmesi sonucu CNC/AgNPs nanokompozitini içeren karışımların 415 nm'deki absorbans değerleri UV-vis spektrofotometresi ile ölçülerek kaydedilmiştir ve sonuçlar Şekil 9 (a) ve (b)'de sunulmuştur. Şekil 9 (a) ve (b)'den; NaCl, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> bileşenlerinin CNC/AgNPs nanokompoziti ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin kolorimetrik tespitine etkileşimde buldukları; bu bileşenler haricindeki diğer bileşenlerin (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, oksalik asit, laktik asit, glikoz, laktoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz, üre) ise tampon ile yaklaşık aynı etkileşimi gösterdikleri, yani yönteme önemli bir olumsuz etkide bulunmadıkları belirlenmiştir.



Şekil 9. Farklı bileşenlerin (a) bireysel ve (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile birlikte varlığında CNC/AgNPs nanokompoziti içeren karışımların 415 nm'de okunan absorbans değerleri

Figure 9. Absorbance values at 415 nm of mixtures containing CNC/AgNPs nanocomposite in the presence of different components (a) individually and (b) together with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Farklı bileşenler varlığında okunan absorbands değerlerinin geri kazanım oranları tampon çözeltisi referans alınarak hesaplanmış (Eşitlik 2) ve sonuçlar Çizelge 2’de sunulmuştur.

$$\text{Geri kazanım oranı (\% GK)} = \frac{A_i}{A_r} \times 100 \quad (2)$$

Burada;  $A_i$ : i bileşeni varlığında okunan absorbands değeri,  $A_r$ : referans madde (tampon çözeltisi) varlığında okunan absorbands değeridir.

Çizelge 2’ye göre;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , oksalik asit, laktik asit, glikoz, laktoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz, üre bileşenlerinin bireysel varlığında geri kazanım oranları % 99,19-104,75 aralığındadır.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile birlikte KCl,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , oksalik asit, laktik asit, glikoz, laktoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz, üre bileşenlerinin varlığında ise geri kazanım oranları % 98,47-105,04 aralığındadır.  $\text{H}_2\text{O}_2$  varlığında elde edilen bu geri kazanım oranları (-%1,53/+%5,04) kabul edilebilir bir aralıkta olup; NaCl,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ve  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bileşenlerinin haricinde test edilen diğer bileşenler varlığında CNC/AgNPs nanokompozitinin  $\text{H}_2\text{O}_2$ ’nin kolorimetrik tespitinde etkin bir şekilde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlar; KCl ve  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  haricindeki metal tuzlarının CNC/AgNPs nanokompoziti ile  $\text{H}_2\text{O}_2$ ’nin kolorimetrik tespitine önemli ölçüde etkileşimde bulduklarını göstermiştir.

**Çizelge 2.** Farklı bileşenler varlığında hesaplanan geri kazanım oranları

*Table 2. The calculated recovery rates in the presence of different components*

Bileşen	Geri kazanım oranı	
	Bireysel	$\text{H}_2\text{O}_2$ ile birlikte
KCl	109,8889	101,9289
NaCl	165,9786	130,2592
$\text{ZnCl}_2$	160,5524	146,4336
$\text{MgCl}_2$	164,858	135,2421
$\text{CaCl}_2$	157,9475	123,91
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	104,7577	139,0195
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	99,78374	120,5144
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	101,7596	101,4667
Oksalik asit	99,19394	101,0247
Laktik asit	99,3119	101,2658
Glikoz	104,394	101,748
Laktoz	104,5513	98,47298
Maltoz	104,453	101,7882
Fruktoz	101,7301	102,3307
Sakkaroz	101,1206	105,0432
Üre	101,0715	104,1591

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada; özellikle klinik teşhis alanında tespiti zor olan düşük derişimlerdeki  $\text{H}_2\text{O}_2$ ’nin kolorimetrik tespitinde kullanılacak bir nanokompozit malzemenin sentezlenmesi ve karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır; bu kapsamında, atık kağıtlardan selüloz nanokristalleri (CNC) elde edilerek gümüş nanopartiküller (AgNPs) ile bir araya getirilip nanokompozit bir malzeme CNC/AgNPs sentezlenerek karakterize edilmiştir. Sentezlenen CNC/AgNPs nanokompozit malzemesinin  $\text{H}_2\text{O}_2$ ’nin kolorimetrik tespiti

için sensör özellikleri de belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar; hem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin özellikle klinik teşhis çalışmalarında kolorimetrik tespitinin yüksek hassasiyet ve seçicilikte yapılmasını sağlayan bir sensör geliştirilebildiğini, hem de atık bir malzemenin yeni bir kullanım alanı yaratılarak, ekonomik değere dönüştürülebileceğini göstermiştir.

#### KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2020-1-AP7-4087).

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Amirjani, A., Bagheri, M., Heydari, M., Hesaraki, S., 2016, "Label-free surface plasmon resonance detection of hydrogen peroxide; A bio-inspired approach", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 227, pp. 373–382.
- Chudasama B., Vala A.K., Andhariya N., Mehta R.V., Upadhyay R.V., 2010, "Highly bacterial resistant silver nanoparticles: synthesis and antibacterial activities", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 12, pp. 1677–1685.
- Diehn, M., Cho, R. W., Lobo, N. A., Kalisky, T., Dorie, M. J., Kulp, A. N., Qian, D., Lam, J. S., Ailles, L. E., Wong, M., Joshua, B., Kaplan, M. J., Wapnir, I., Dirbas, F. M., Somlo, G., Garberoglio, C., Paz, B., Shen, J., Lau, S. K., 2009, "Association of Reactive Oxygen Species Levels and Radioresistance in Cancer Stem Cells", *Nature*, Vol. 458, No. 7239, pp. 780–783.
- Farrokhnia, M., Karimi, S., Momeni, S., Khalililaghlab, S., 2017, "Colorimetric sensor assay for detection of hydrogen peroxide using green synthesis of silver chloride nanoparticles: Experimental and theoretical evidence", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 246, pp. 979–987.
- Henglein A., Giersig M., 1999, "Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 103, pp. 9533–9539.
- Hu, Y., Tang, L., Lu, Q., Wang, S., Chen, X., Huang, B., 2014, "Preparation of cellulose nanocrystals and carboxylated cellulose nanocrystals from borer powder of bamboo", *Cellulose*, Vol. 21, No. 3, pp. 1611–1618.
- Johar, N., Ahmad, I., Dufresne, A., 2012, "Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk", *Industrial Crops and Products*, Vol. 37, No. 1, pp. 93–99.
- Lee, S. Y., Mohan, D. J., Kang, I. A., Doh, G. H., Lee, S., Han, S. O., 2009, "Nanocellulose reinforced PVA composite films: effects of acid treatment and filler loading", *Fibers and Polymers*, Vol. 10, No. 1, pp. 77–82.
- Li, N., Huang, J., Wang, Q., Gu, Y., and Wang, P., 2018, "A Reaction Based One- and Two-Photon Fluorescent Probe for Selective Imaging H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Living Cells and Tissues", *Sensors & Actuators: B. Chemical*, Vol. 254, pp. 411–416.
- Liu Z.G., Wang Y.L., Zu Y.G., Fu Y.J., Li N., Guo N., Liu R.S., Zhang Y.M., 2014, "Synthesis of polyethylenimine (PEI) functionalized silver nanoparticles by a hydrothermal method and their antibacterial activity study", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 42, pp. 31–37.
- Nitinaivinij, K., Parnklang, T., Thammacharoen, C., Ekgasit, S., Wongravee, K., 2014, "Colorimetric determination of hydrogen peroxide by morphological decomposition of silver nanoprisms coupled with chromaticity analysis", *Analytical Methods*, Vol. 6, No. 24, pp. 9816–9824.
- Olgaç, N., 2019, *Nanokristalin Selülozun (CNC) Kimyasal Modifikasyonu ve Nanokompozit Malzeme Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Orue, A., Santamaria-Echart, A., Eceiza, A., Peña-Rodriguez, C., Arbelaz, A., 2017, "Office waste paper as cellulose nanocrystal source", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 134, No. 3, pp. 45257–45268.

- Özkahraman, B., Işıl, A. C. A. R., Gök, M. K., Güçlü, G., 2014, "Poli (N-Vinilkaprolaktam) Mikrojellerinin Sentez Şartlarının Optimizasyonu", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Vol. 14, No. 1, pp. 13-21.
- Rivero, P. J., Ibañez, E., Goicoechea, J., Urrutia, A., Matias, I. R., Arregui, F. J., 2017, "A self-referenced optical colorimetric sensor based on silver and gold nanoparticles for quantitative determination of hydrogen peroxide", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 251, pp. 624-631.
- Santmartí, A., Lee, K. Y., 2018, "Crystallinity and thermal stability of nanocellulose", *Nanocellulose and sustainability*, 1st Edition, Edited by Koon-Yang Lee, CRC Press, Boca Raton, U.S.A.
- Sofla, M. R. K., Brown, R. J., Tsuzuki, T., Rainey, T. J., 2016, "A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 7, No. 3, pp. 1-9.
- Temple, M. D., Perrone, G. G., and Dawes, I. W., 2005, "Complex Cellular Responses to Reactive Oxygen Species", *Trends in Cell Biology*, Vol. 15, No. 6, pp. 319-326.
- Teodoro, K. B., Migliorini, F. L., Christinelli, W. A., & Correa, D. S., 2019, "Detection of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) using a colorimetric sensor based on cellulose nanowhiskers and silver nanoparticles", *Carbohydrate polymers*, Vol. 212, pp. 235-241.
- Theivasanthi, T., Christma, F. A., Toyin, A. J., Gopinath, S. C., Ravichandran, R., 2018, "Synthesis and characterization of cotton fiber-based nanocellulose", *International journal of biological macromolecules*, Vol. 109, pp. 832-836.
- Vasileva, P., Donkova, B., Karadjova, I., Dushkin, C., 2011, "Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon resonance-based sensor of hydrogen peroxide", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 382, No. 1-3, pp. 203-210.
- Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J. Y., Haagenon, D., Wiesenborn, D. P., 2013, "Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents", *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 5, No. 8, pp. 2999-3009.
- Yavuz, T., 2016, Development of A New Spectrophotometric Method For The Determination of Hydrogen Peroxide, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Zhang, L., Li, L., 2016, "Colorimetric detection of hydrogen peroxide using silver nanoparticles with three different morphologies", *Analytical Methods*, Vol. 8, No. 37, pp. 6691-6695.
- Zhang, X., Sun, H., Tan, S., Gao, J., Fu, Y., Liu, Z., 2019, "Hydrothermal synthesis of Ag nanoparticles on the nanocellulose and their antibacterial study", *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 100, pp. 44-50.





## MESOPOROUS ALUMINOSILICATE SUPPORTED CATALYSTS IN ALTERNATIVE FUEL HYDROGEN PRODUCTION

<sup>1</sup>Saleh Ahmat IBRAHİM , <sup>2</sup>Emine EKİNCİ , <sup>3</sup>Birce PEKMEZCİ KARAMAN , <sup>4</sup>Nuray OKTAR 

Gazi University Chemical Engineering Department, Ankara, TURKEY

<sup>1</sup>ahmatsaleh35@gmail.com, <sup>2</sup>eminekaya@gazi.edu.tr, <sup>3</sup>bircepekmezci@gazi.edu.tr, <sup>4</sup>nurayoktar@gazi.edu.tr

Geliş/Received: 15.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 26.11.2021

**ABSTRACT:** In the present study, Ni-containing mesoporous aluminosilicate ( $Al_2(SiO_2)_3$ ) supported catalysts, which are resistant to carbon formation, were developed for hydrogen production from acetic acid. Commercial aluminosilicate ( $Al_2(SiO_2)_3$ ) was used as catalyst support. Furthermore, to improve the catalyst stability, Mg, La, Ce, Ca, Ru metals, and Ni (5% by mass) were incorporated by the wet impregnation method into the catalyst supports' structure. The synthesized catalysts were characterized to define their physical and chemical properties.  $N_2$  adsorption-desorption results reveal that the resulting isotherm behavior of all the prepared catalysts is consistent with type IV isotherm with plate-like wall structures. The catalytic activity test of the prepared catalysts was investigated at a reaction temperature of 750 C and a feed molar ratio of 1/2.5 (AA/ $H_2O$ ) in a packed bed continuous reactor system. Activity test results showed that catalyst composition has profound effects on product distribution. Hydrogen-rich syngas was produced over 5Ni-3Ru@ $Al_2(SiO_2)_3$  and 5Ni-3CeO<sub>2</sub>@ $Al_2(SiO_2)_3$  (about % 44 and % 46, respectively) catalysts. However, the addition of MgO over the 5Ni@ $Al_2(SiO_2)_3$  catalyst strongly influenced the selectivity of hydrogen. Syngas, which contains an equimolar amount of  $H_2$ , and CO is a quite important feedstock for the Fischer-Tropsch process (about 35% each), was obtained with the 5Ni-3MgO@ $Al_2(SiO_2)_3$  catalyst.

**Keywords:** Nickel, Commercial aluminosilicate, Acetic acid, Steam reforming, Hydrogen

### Alternatif Yakıt Hidrojen Üretiminde Mezogözenekli Alüminosilikat Destekli Katalizörler

**ÖZ:** Bu çalışma kapsamında asetik asitten hidrojen üretimi için karbon oluşumuna karşı dirençli Ni içerikli mezogözenekli alüminosilikat ( $Al_2(SiO_2)_3$ ) destekli katalizörler geliştirilmiştir. Mezogözenekli ticari alüminosilikat ( $Al_2(SiO_2)_3$ ) katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca, ticari alüminosilikat destek malzemesinin yapısına hidrojen seçiciliğinin artırılması için nikelin yanısıra Mg, La, Ce, Ca ve Ru metalleri (kütlece % 5) ıslak emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlenmesi için karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Mezogözenekli  $Al_2(SiO_2)_3$  malzemelerinin  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucu elde edilen izotermi Tip IV izotermi ile uyumlu olup malzemelerin levha gibi yapıda olduğu saptanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivite testleri sürekli akışlı dolgulu reaktör sisteminde 750 C reaksiyon sıcaklığında ve 1/2.5 (AA/ $H_2O$ ) besleme molar oranında yürütülmüştür. Aktivite test çalışmaları sonucunda katalizör içeriğinin, ürün dağılımını önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. 5Ni-3Ru@ $Al_2(SiO_2)_3$  ve 5Ni-3CeO<sub>2</sub>@ $Al_2(SiO_2)_3$  katalizörleri ile hidrojen içeriği yüksek sentez gazı (sırasıyla yaklaşık % 44 ve % 46) elde edilmiştir. Ayrıca 5Ni@ $Al_2(SiO_2)_3$  katalizörüne MgO ilavesi hidrojen seçiciliğini oldukça etkilemiştir. 5Ni-3MgO@ $Al_2(SiO_2)_3$  katalizörü ile eşit molarlarda  $H_2$  ile CO içeren ve Fischer-Tropsch prosesi için önemli bir ham madde olan sentez gazı elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Nikel, Ticari alüminosilikat, Asetik asit, Buharlı reformlanma reaksiyonu, Hidrojen

UKMK2020: 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi'nde sunulan bildiriler arasından seçilmiştir.

(10-12 Haziran 2021 Konya, TÜRKİYE)

## 1. INTRODUCTION

Hydrogen's unique properties, namely high conversion efficiency (2.75 times more energy than natural gas), high energy content (142 kJ/g), and the ability to be converted, stored, and transported under various forms (such as gaseous or liquid), make it a potential candidate to be the best fuel of the future (Phung et al., 2020). Additionally, the nonpolluting nature, the versatile applications, and the suitability for continuous use make hydrogen the appropriate alternative energy carrier to decarbonize the energy sector (Zhang et al., 2014). However, the most common raw materials of hydrogen production are fossil fuel-based resources such as heavy oil, coal, naphtha, and natural gas (Choi et al., 2019; Fu et al., 2019; Omoregbe et al., 2017). The main technologies used to generate hydrogen are methane steam reforming, autothermal reforming, dry reforming, gasification, and pyrolysis, cracking, thermo-chemical water splitting, fermentation, photo fermentation, biophotolysis, microbial electrolysis, and biomass dark fermentation (Cakiryilmaz et al., 2018; Basagiannis et al., 2007; Rodrigues et al., 2020). However, a significant amount of CO<sub>2</sub> is released during the production of hydrogen following most of these technologies. One of the most promising and economic paths to generate hydrogen is the steam reforming of biomass-based bio-oil (Ozel et al., 2020). With the rapid consumption of fossil fuel reserves, the increase in energy demand, population growth, and emerging economies coupled with environmental issues such as global warming and pollution, hydrogen production from alternative sources such as bio-oil have attracted the attention of many researchers (Zdravkov et al., 2007). Conversion of biomass-derived biogas into syngas (H<sub>2</sub> + CO), which is a usable chemical product, is an alternative to meet this need (Goicoechea et al., 2015). Synthesis gas obtained as a result of the reaction known as the steam reforming of acetic acid is important because it is both an energy store and a valuable chemical product that can be used as a raw material in the production of several liquid hydrocarbons. In addition, the H<sub>2</sub>/CO ratio of synthesis gas produced by dry reforming and partial oxidation of methane is 3 and 2, respectively, while the ratio of H<sub>2</sub> to CO in the synthesis gas comes from the steam reforming of acetic acid is close to one, which is suitable for the subsequent production of oxygen-containing chemicals and long-chain hydrocarbons in downstream and dimethyl ether (Omoregbe et al., 2017).

Bio-oil is a suitable feedstock for steam reforming with higher energy content, facile storage, and transportation than biomass. Bio-oil is a complex combination of alcohols, sugars, acids, esters, aldehydes, and ketones (Sahin et al., 2019). Acetic acid, produced through flash pyrolysis, is the principal compound of bio-oil (Morris et al., 2008). As a result, acetic acid is used as a model compound of the steam reforming reaction for alternative hydrogen production. The main benefits of using acetic acid as a model compound in the steam reforming process are namely the simple operation and the high efficiency of hydrogen at low reaction temperature over suitable Ni-based catalysts. Moreover, unlike alcohols (methanol and ethanol), acetic acid is a nonflammable and a safe hydrogen carrier. Steam reforming is used to break down bio-oil into light fraction to get hydrogen-rich gas (Chen et al., 2020).

The fundamental reforming reaction ( $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ ) is the addition of thermal acetic acid decomposition ( $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) and water gas shift reaction ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) (Karaman et al., 2017; Zhang et al., 2019; Chen et al., 2017). Nevertheless, according to the reaction parameters and the catalysts properties, some main side reactions, including decarboxylation reaction ( $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ), methanation reaction ( $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), methane cracking ( $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ) and Boudouard reaction ( $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ ) may occur (Karaman et al., 2017; Goicoechea et al., 2015; An et al., 2011; Basile et al., 2008). The occurrence of these secondary reactions lessens the reforming reaction performance and lowers the desired product (H<sub>2</sub>) selectivity (Nbgan et al., 2016).

Furthermore, the incidence of methane decomposition and Boudouard reactions lead to catalyst deactivation and metal sintering (Zhang et al., 2018). Thus, catalyst performance and catalyst lifetime are reduced. The essential gaseous products generated from the steam reforming of acetic acid are hydrogen (H<sub>2</sub>), carbon monoxide (CO), methane (CH<sub>4</sub>), and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) (Wang et al., 2015). Steam reforming is an

endothermic reaction, which is strongly selective at higher temperatures (Sahin et al., 2019). For this reason, Ni-based catalysts with high thermal, mechanical, and chemical resistance are required. Besides, Ni-based catalysts are highly active in cracking the C-C, C-H and C-O bonds and generating clean hydrogen (Karaman et al., 2017; Ozel et al., 2020; Chen et al., 2018; Thangadurai et al., 2020; Omoregbe et al., 2016). Nevertheless, the major problem which has been encountered during the reforming reaction is the fast deactivation of Ni-containing catalysts, generally due to carbon formation and metal (Ni) sintering (Zang et al., 2019; Hu et al., 2017; Wang et al., 2017). To reduce coke deposition and to increase the catalyst stability, suitable promoters such as MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, and CaO must be introduced into the catalyst structure (Chong et al., 2019). Basic promoters addition does not only facilitate metallic Ni dispersion and strengthen metal-support interaction, but also enhance catalysts stability and improve carbon dioxide adsorption by increasing the reverse-Boudouard reaction for coke elimination (Yang et al., 2016). Many active metals (Ni, Co, Ru, Pd, Pt) and catalyst supports (SBA-15, CMK-3, MCM-41, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were tested in the steam reforming of acetic acid, from carriers with acidic properties to supports with basic characteristics. Many types of metal oxides were used as carriers for Ni-containing catalysts in the steam reforming of acetic acid. Previously reported studies showed that the acid-base properties of the support have a significant effect on the catalytic performance of the catalysts (Nabgan et al., 2017). For this reason, basic promoters and acidic catalyst support were used in this study. To the best of our knowledge, Ni-based commercial aluminosilicate (Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) supported catalysts for the steam reforming of acetic acid were not reported before.

In the present study, commercial aluminosilicate (Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) is used as catalyst support. Ni, Ni-MgO, Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-CeO<sub>2</sub>, Ni-CaO and Ni-Ru-containing catalysts were prepared following a wet-impregnation method. The synthesized catalysts were characterized and tested for hydrogen production through steam reforming of biomass-derived acetic acid. The results obtained revealed that the catalytic performance of the reforming reaction depends strongly on the catalyst support, promoters, and reaction parameters.

## 2. MATERIAL AND METHOD

In this study, commercial aluminosilicate ((Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Merck) was used as catalyst support. Ni, Ni-MgO, Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-CeO<sub>2</sub>, Ni-CaO and Ni-Ru-containing catalysts were developed by the addition of metals contents to the mesoporous (Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) catalyst support structure through the wet impregnation route.

For this reason, nickel (II) nitrate hexahydrate (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Merck), magnesium nitrate hexahydrate (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Merck), lanthanum (III) chloride heptahydrate (LaCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich), cerium (III) nitrate hexahydrate (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Merck), calcium nitrate tetrahydrate (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) and ruthenium (III) chloride hydrate (RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) were used as the Ni, Mg, La, Ce, Ca, and Ru sources, respectively. The mono-metallic catalyst was synthesized first by dissolving Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> contents into distilled water. Next, the metal (Ni) source was dissolved separately in deionized water.

The independently prepared aqueous solutions were slowly mixed under continuous stirring at 40 C to vaporize the solvent. Afterwards, the as-prepared mono-metallic catalyst (5Ni@(Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) was calcinated at 800 C for 6 hours under the flow of dry air. The calcination process was carried out slowly by increasing the temperature from room temperature to 800 C at a heating rate of 1 C/min and maintained at 800 C for 6 hours. Bi-metallic catalysts were developed through a wet impregnation method. To do so, catalyst support, nickel source (%5 Ni) and the promoters source (Mg, La, Ce, Ca, and Ru) have been individually dispersed into distilled water. Then the active metal source's solutions were introduced gradually to the material support solution. The solvent (water) was vaporized at 40 C under vigorous stirring.

Finally, the as-obtained solid contents have been calcinated at 800 C using the same procedure described above. All the prepared catalysts were reduced at 750 C under the flow of hydrogen for 1 hour. This process was performed by slowly increasing the temperature from 25 °C to 750 C at a heating rate of 10 C/min and kept at 750 C for 1 hour.

To determine their physicochemical properties, the synthesized catalysts were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption-desorption and thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA-DTA) were recorded. Wide XRD diffraction patterns were carried out via Rigaku D/MAX 2200 diffractometer outfitted with a  $\text{CuK}\alpha$  X-ray source at the rate of  $2^\circ/\text{min}$ . SEM images of the synthesized catalysts were specified using the QUANTA 400F Field Emission high-resolution scanning electron microscope device. The BET surface areas, pore sizes, and pore volumes of the prepared catalysts have been determined through the Brunauer-Emmett-Teller (BET) approach utilizing a Quanta Chrome Autosorp 6 physical adsorption apparatus at 77 K (Karaman et al., 2017). Before the process, each sample was degassed under high vacuum at a temperature of 120 C for 2 hours to empty the catalyst pores. Subsequently,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms were recorded. The TGA-DTA analysis of the spent catalysts was carried out via Perkin Elmer Pyris 1 thermogravimetric analysis apparatus.

The analysis of the spent catalysts was performed from ambient temperature to 900 C at a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under the flow of dry air.

The reforming reaction of acetic acid was carried out in a conventional reaction system using a quartz tubular flow reactor with an inner diameter of 6 mm. Before each experiment, 0.1 g of pelletized catalysts with dimensions ranging from 1 to 2 mm have been placed in the center of the reactor and supported from both sides by means of quartz wool. All the experiments were conducted at 750 C and at ambient pressure.

The feedstock stream is composed of acetic acid and water at a molar ratio of 2.5. The liquid mixture was sent to an evaporator using a syringe pump and volatilized at 150 C. The volatilized mixture at a rate of 52.5 mL/min was combined with argon flowing at 30 mL/min. The total gas stream flowing at 82.5 mL/min was fed to the reactor. Unconsumed liquid products (Acetic acid and water) have been collected in the condenser. The effluent gas products ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) were analyzed via an online gas chromatograph apparatus fitted out with a Porapak S column and thermal conductivity detector. Acetic acid conversion and gaseous products selectivity values were defined using unreacted liquid products and effluent gas products composition determined in the gas chromatograph device. Consider  $(n_{\text{AA}})_{\text{in}}$ ,  $(n_{\text{AA}})_{\text{out}}$ , and  $n_i$  to be the moles of acetic acid in the feedstock, the moles of unconsumed acetic acid and the moles of gaseous product  $i$  produced, respectively. AA conversion,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  selectivities were calculated using (Eqs.(1-3)).

$$\text{Acetic Acid (AA) conversion: } X_{\text{AA}} = \frac{(n_{\text{AA}})_{\text{in}} - (n_{\text{AA}})_{\text{out}}}{(n_{\text{AA}})_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Hydrogen selectivity: } S_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{4 \times ((n_{\text{AA}})_{\text{in}} - (n_{\text{AA}})_{\text{out}})} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{CO, CH}_4 \text{ and CO}_2 \text{ selectivity: } S_{\text{CO,CH}_4,\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO,CH}_4,\text{CO}_2}}{2 \times ((n_{\text{AA}})_{\text{in}} - (n_{\text{AA}})_{\text{out}})} \times 100\% \quad (3)$$

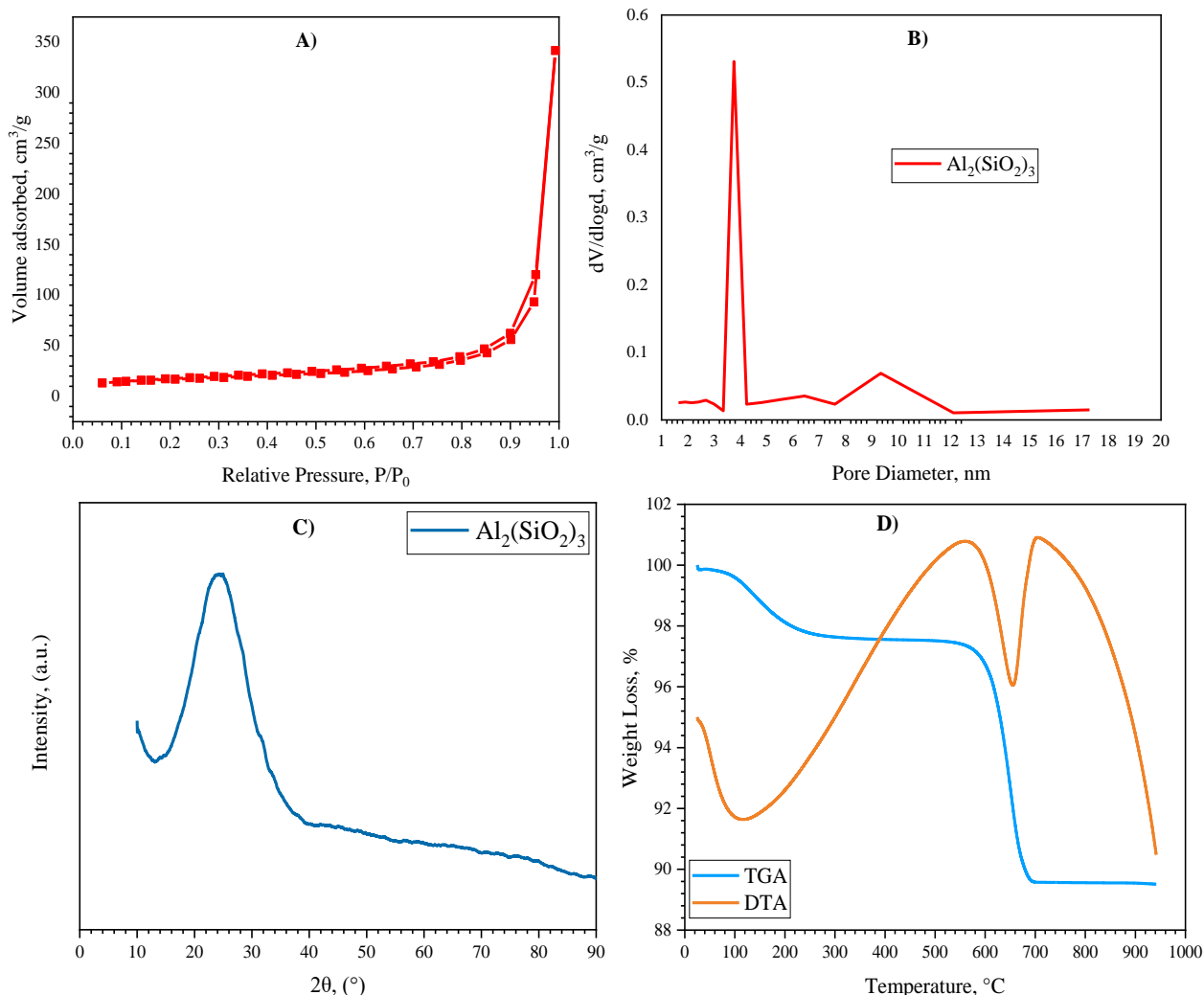
### 3. RESULT AND DISCUSSION

#### 3.1. Characterization Results

Nitrogen adsorption-desorption isotherm and pore size distribution graph of the pure  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  catalyst are presented in Figure 1A and Figure 1B, respectively. According to IUPAC classification, the pure  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  catalyst presents the typical type IV isotherm behaviour along with H3 hysteresis loop characteristic for plate-like materials. In addition, the step capillary condensation observed at a relative pressure ranging from 0.8 to 0.96 indicates the formation of uniform porous materials. The commercial  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  is a mesoporous catalyst with a surface area of  $58.55 \text{ m}^2/\text{g}$  and an average pore diameter of 3.35 nm, respectively.

The pore size distribution curve determined by BJH method indicates the presence of narrow peaks within the mesoporous region.

The X-ray diffraction pattern of the pure  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  is shown in Figure 1C. The clear peak observed in the XRD spectrum at  $2\theta = 21.94^\circ$  is associated with the amorphous aluminosilicate phase. The resulting characteristic peak is consistent with previous literature studies (Karaman et al., 2017).

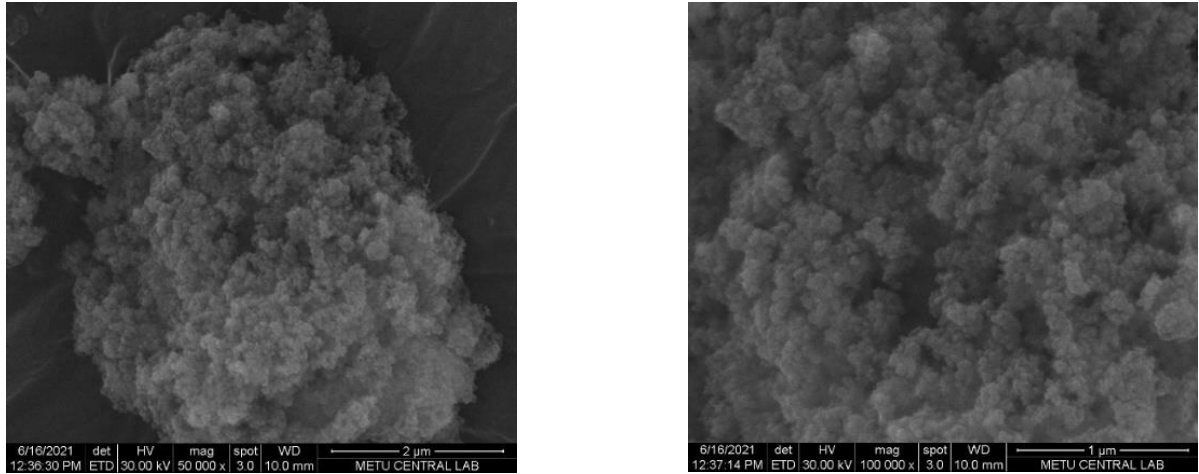


**Figure 1.** A)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm, B) Pore size distribution, C) X-ray diffraction spectra and D) TGA-DTA analysis of pure  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  catalyst support

TGA-DTA analysis used to determine the calcination temperature and weight loss of the uncalcinated  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  catalyst with increasing temperature is illustrated in Figure 1D. According to reported studies, the initial weight loss (up to  $400^\circ\text{C}$ ) is due to the removal of volatile compounds, water or gases adsorbed on the surface of the catalyst.

Besides, the oxidation peak observed at  $700^\circ\text{C}$  is linked to the combustion or decomposition of organic compounds in the catalyst's surface. Beyond  $700^\circ\text{C}$ , no phase transformation was seen. Hence, temperatures of  $700^\circ\text{C}$  and above are suitable for catalyst calcination.

SEM images of pure  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  material are shown in Figure 2. We observe that the pure material exhibited tiny spherical morphology. The tiny particles are highly connected to each other forming nanosheet-like agglomerates with particle sizes ranging from  $3$  to  $5 \mu\text{m}$ .



**Figure 2.** SEM images of pure  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  catalyst support

Nitrogen adsorption-desorption isotherms of metal-containing catalysts calcinated at 800 C are given in Figure 3. The isotherm branches are type IV with H3 hysteresis loops characteristic for aggregates of plate-like species composing slit-shaped pores. The mesoporous  $5\text{Ni}-3\text{La}_2\text{O}_3@/\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  catalyst has a higher adsorption capacity than the other catalysts. The amount of the adsorbed volume at a relative pressure of 0.95 increases from  $51.7 \text{ cm}^3/\text{g}$  to  $274.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ . At low relative pressure, below  $P/P_0 = 0.02$ , no sharp increase in nitrogen volume and no gas adsorption amount has been seen, which confirms that is no micropores in the analyzed samples. At relative pressure ranging from  $P/P_0 = 0.05$  to  $P/P_0 = 0.95$ , the content of the adsorbed nitrogen increases from  $6.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  to  $51.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ . This behavior indicates the porous nature with the presence of both mesopores and macropores in the samples. Thus, this significant increase is due to the complete filling of mesopores and partial filling of macropores effect. The surface areas, pore volumes and pore diameters calculated from desorption isotherm branches are listed in Table 1. The specific surface area of the pure catalyst was  $58.55 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ni incorporation decreases the surface areas and the average pore volumes of catalysts. This decrease in BET surface areas and average pore volume is directly linked to the partial blockage of the  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  pores or the partial collapse of the crystal structure.

Besides, the pore diameters of the corresponding catalysts are shown in Table 1. As seen from Table 1, comparatively narrow-diameters were obtained, which further suggest the presence of uniform meso-structures in the samples. The pore diameters of the synthesized catalysts determined by BJH method are ranging from 3 and 10 nm.

**Table 1.** Physical properties of Ni containing  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  supported catalysts prepared by wet impregnation method

Catalysts	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore size (nm)	Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$	58.55	3.35	0.185
5Ni@ $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$	25.40	3.34	0.082
5Ni-3MgO@ $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$	20.65	5.47	0.072
5Ni-3La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @ $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$	36.86	7.69	0.132
5Ni-3CeO <sub>2</sub> @ $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$	23.57	5.45	0.069
5Ni-3CaO@ $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$	8.407	9.15	0.053
5Ni-3Ru@ $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$	32.12	6.37	0.090

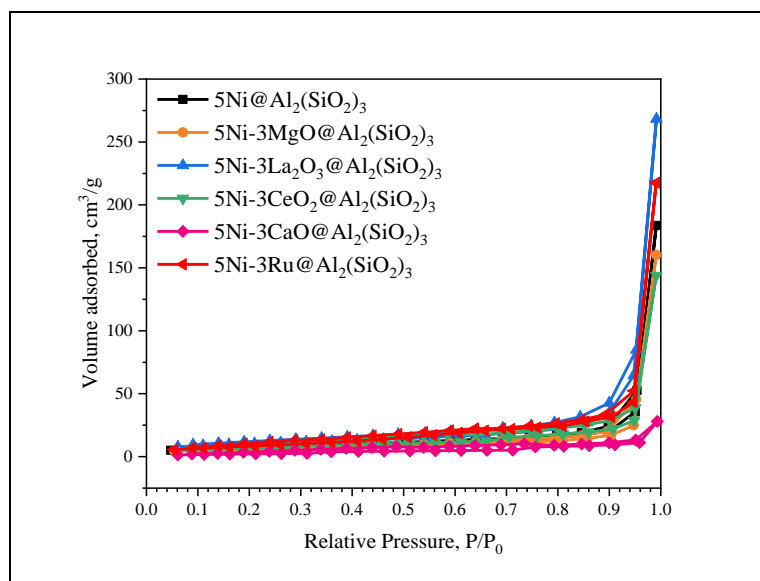
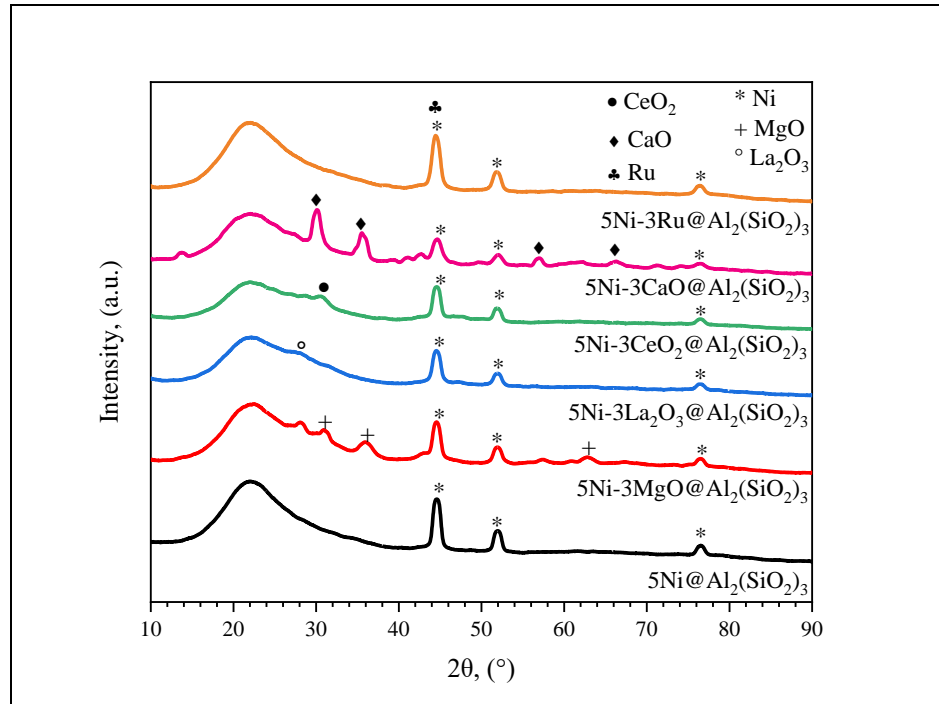
**Figure 3.**  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm branches of metal-containing  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  supported catalysts

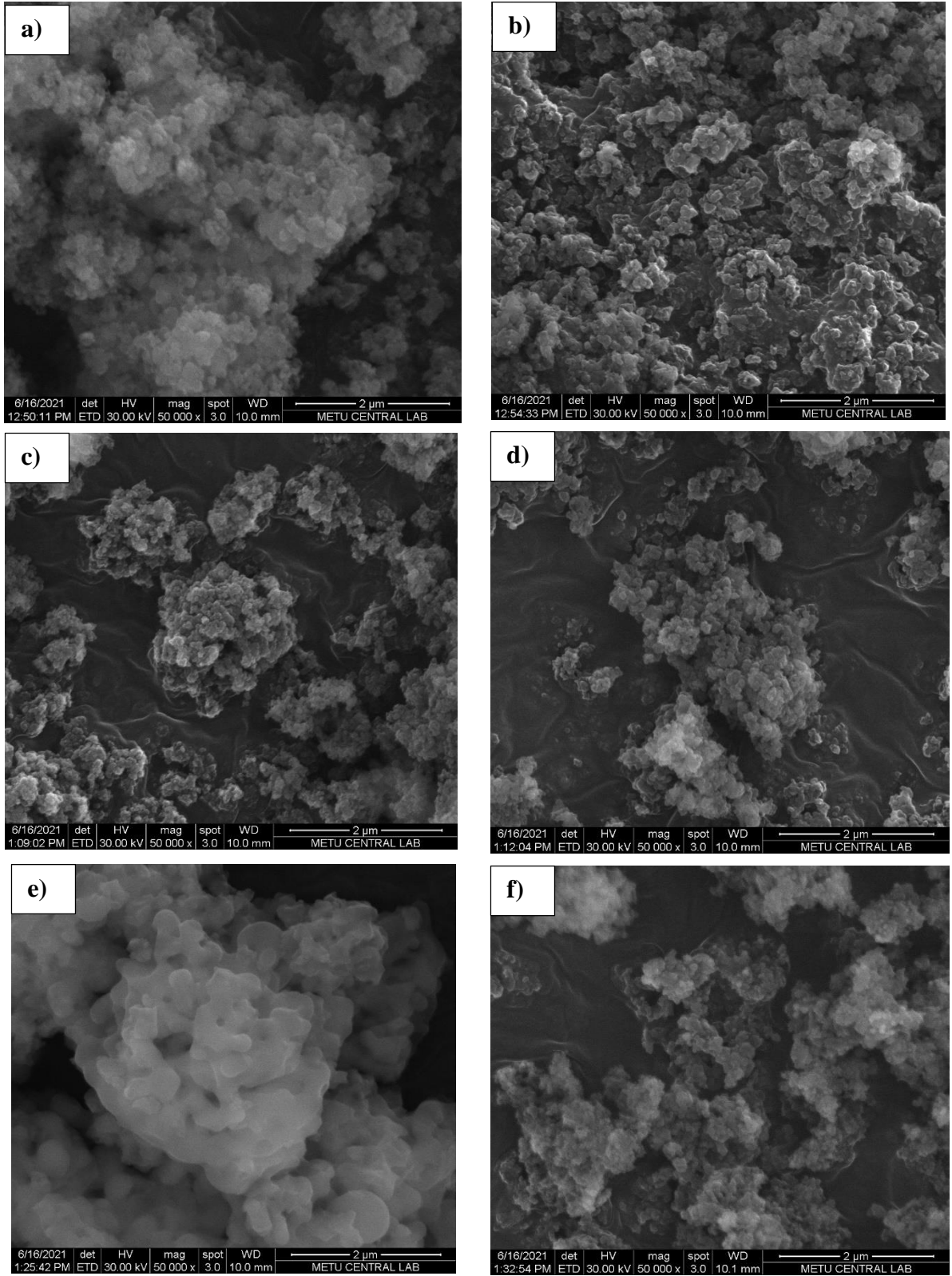
Figure 4 depicts the XRD diffraction patterns of calcinated metal containing  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  supported catalysts. The diffractogram reveals some broad amorphous peaks between  $20\text{-}30^\circ$  and particularly at  $44.6^\circ$ ,  $52.1^\circ$  and  $76.7^\circ$  due to the reflection of X-ray from one crystalline plane to another. The clear peak recorded at  $21.94^\circ$  shows that the mesoporous  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  catalyst support retains its crystal structure after the integration of Ni and basic promoters. This result confirms that Ni species and basic promoters were successfully loaded into the  $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$  catalyst support structure. The X-ray diffraction peaks observed at  $2\theta = 44.6^\circ$ ,  $51.9^\circ$  and  $76.7^\circ$  are assigned to the metallic Ni phase (Murata et al., 2004). The addition of promoters remarkably affected the crystal structure of the catalysts. As a result, intense peaks were identified at  $2\theta = 44.6^\circ$  after the introduction of MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> and Ru into the catalyst structure. Additionally, characteristic peaks corresponding to MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, CaO and Ru were detected and labeled in the XRD graph. This result confirms the homogeneous dispersion of metallic species on the surface of the support material.



**Figure 4.** XRD diffraction patterns of Ni and/or Mg containing Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> supported catalysts

SEM images of metal-containing Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> supported catalysts synthesized by the wet impregnation route are given in Figure 5. As can be seen from Figure 5, various structures with different morphologies have been observed, which stem from the aggregation of species. These particles connected closely to each other form the slit-like wall structures. After the introduction of Mg into the structure of the catalyst support, slit-like structure changed slightly, and clear plate-like particles were observed. While tiny particles were seen with CeO<sub>2</sub> incorporation, slightly large particles were observed after La and Ru addition.





**Figure 5.** SEM images of **a)** Ni@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, **b)** Ni-3MgO@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, **c)** Ni-3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, **d)** Ni-3CeO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, **e)** Ni-3CaO@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> and **f)** Ni-3Ru@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalysts

UKMK2020: 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi'nde sunulan bildiriler arasından seçilmiştir.  
(10-12 Haziran 2021 Konya, TÜRKİYE)

### 3.2. Activity Test Results

Steam reforming of acetic acid was carried out over various catalysts at a reaction temperature of 750 C, a feedstock molar composition of H<sub>2</sub>O/AA: 2.5 mol/mol and a liquid flow rate of 2.82 mL/h for 3 h. The efficiencies of the prepared catalysts were measured with respect to conversion of acetic acid and selectivity of gaseous products (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>). Product distribution of effluent gases, hydrogen selectivity values and acetic acid conversion of all the catalysts are listed in Table 2. To begin, an initial experiment was conducted using the pure, commercial catalyst support, Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. The poorest activity performance was obtained over this catalyst by giving the lowest acetic acid conversion (71%) and the lowest hydrogen selectivity (3%). Quite high proportion of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO were observed in the product composition. This is due to the occurrence of the decarboxylation reaction (CH<sub>3</sub>COOH ⇌ CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>) of acetic acid and water gas shift reaction (CO + H<sub>2</sub>O ⇌ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>).

To enhance the catalytic activity, to increase the selectivity of hydrogen and the conversion of acetic acid, Ni-containing catalyst was prepared using a wet-impregnation method. Previous studies had shown that Ni-containing catalysts are very selective for the steam reforming reaction (Guggilla et al., 2010). As expected, Ni addition in the material support had substantially improved the efficiency of steam reforming reaction. As can be seen from Table 2, Ni loading drastically ameliorated the selectivity of hydrogen to rise from 3% to 43.25%, indicating the slight gaining control of the reforming reaction over the side reactions. A noticeable number of undesired products such as CO and CO<sub>2</sub> were produced, resulting in a conversion of 83% and hydrogen selectivity of 43.25%. The secondary reactions, such as water-gas shift reaction (CO + H<sub>2</sub>O ⇌ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) predominantly took place in parallel with the steam reforming of acetic acid.

**Table 2.** Catalytic activity test results of the synthesized catalysts

Catalysts	Conversion of AA, %	Selectivity of H <sub>2</sub> , %	Product distribution, %			
			H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	71	3.000	5.70	23.80	25.1	45.40
5Ni@Al <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	83	43.25	46.32	30.66	5.86	17.16
5Ni-3MgO@Al <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	81	27.75	35.58	35.49	9.95	18.98
5Ni-3La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @Al <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	88	5.250	9.420	72.95	2.79	14.84
5Ni-3CeO <sub>2</sub> @Al <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	79	43.50	46.46	29.37	6.60	17.57
5Ni-3CaO@Al <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	75	19.25	25.86	58.04	5.27	10.82
5Ni-3Ru@Al <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	89	40.00	44.28	32.42	5.38	17.93

Figure 6 presents the selectivities of gaseous products as a function of time. All the experiments were conducted using an aqueous solution of acetic acid with a S/C ratio = 2.5 and a space time = 0.072 g s/mL at ambient pressure and 750 C using argon as carrier gas. Noticeable variation in hydrogen selectivity was observed with increasing reaction time in almost all the catalysts. Various conversions of acetic acid ranging from 71 to 89% were achieved along 3 hours of time-on-stream. Slightly high hydrogen selectivity was obtained over the 5Ni@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst. Nevertheless, different effluent gas distributions were achieved, implying different activity performances in the reforming reaction, assigned to the role of promotor in side reactions. In this regard, hydrogen, carbon monoxide, methane and carbon dioxide selectivity distributions are shown in Figure 6.

To further improve the dispersion of the active metal (Ni) and to ameliorate the prepared catalysts catalytic activity and thermal stability by increasing their mechanical and chemical properties, some metals such as Mg, La, Ce, Ca, and Ru have been added to the 5Ni@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst's structure. Among the synthesized catalysts, 5Ni-3CeO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> showed the highest hydrogen selectivity of 43.50%.

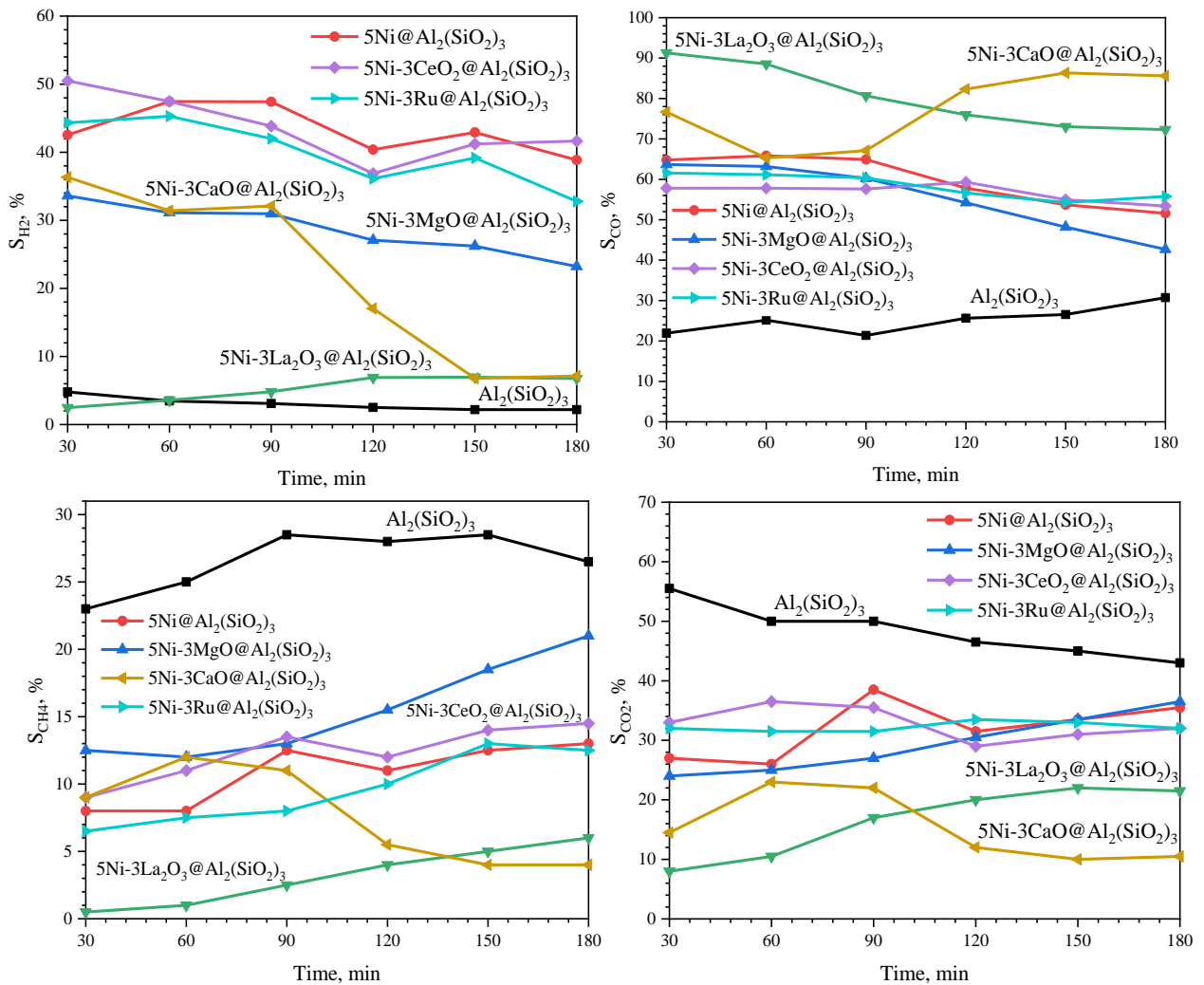
At the beginning of the experiment, the steam reforming reaction was quite high with a hydrogen selectivity of 50.5%. However, with increasing reaction time, hydrogen selectivity remarkably decreased to 41.75%. This decreasing trend of hydrogen selectivity is explained by the fact that, the mesoporous 5Ni-3CeO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst is not very selective for the reforming reaction towards hydrogen production. Besides, 79% of acetic acid conversion was achieved over this catalyst. This result suggests that the catalyst was not able to break down the C-C bond of the acetic acid and a large amount of by-products have been produced.

Moreover, 5Ni-3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst revealed the lowest selectivity towards hydrogen generation. It is apparent that this result is due to the poor dispersion of Ni and La species into the surface of the support. It gives the impression that catalytic activity is heavily attached to the structure of promoters in which the active metal is dispersed. The quite high conversion (88%) and very low hydrogen yield of 5.25% have been obtained over this catalyst. In addition, the highest amount of CO (72.95%) and the lowest amount of CH<sub>4</sub> (2.79%) in the product distribution are produced with the 5Ni-3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst. This catalyst is effective in accompanying the thermal cracking of acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) over the reforming reaction.

Hydrogen yield is directly linked to the formation of undesired products such as methane, carbon monoxide and carbon dioxide. Hydrogen selectivity is reduced with increasing proportion of by-products in the product distribution. As expected, the incorporation of Ni contents into support with a large surface area and adjustable pore sizes increases the metal dispersion in the support material, thus improves the reforming reaction towards hydrogen production. While 19.25% of hydrogen selectivity was acquired with 5Ni-3CaO@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, a slightly high yield of 27.75% was achieved over 5Ni-3MgO@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst. As can be seen, carbon monoxide is the principal side product in the product distribution over both 5Ni-3CaO@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> and 5Ni-3MgO@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalysts with percentages of 58.04% and 35.49%, respectively.

With these catalysts, carbon monoxide is the significant by-product, whereas a noticeable amount of carbon dioxide and trace amount of methane have been observed. In the case of 5Ni-3Ru@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst, quite important amounts of carbon monoxide (32.42%) and carbon dioxide (17.93) are formed; however, the main product is hydrogen with a selectivity of 40% and an acetic acid conversion of 89%.

In addition, through Fischer-Tropsch synthesis, valuable chemicals such as H<sub>2</sub> + CO with equimolar proportion were produced over the 5Ni-3MgO@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst. Syngas with a H<sub>2</sub>/CO equimolar ratio can be used to generate hydrocarbons through Fischer-Tropsch synthesis and/or direct synthesis of dimethyl ether, which is considered as one of the best alternates of diesel fuel due to its high cetane number. Besides, synthesis gas is quite important feedstock for Fischer-Tropsch process. In fact, the H<sub>2</sub>/CO molar ratio obtained at the optimum reaction condition is always less than the stoichiometric ratio of 4, which further confirms the existence of side reactions such as reverse Boudouard reaction ( $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ ) and reverse water-gas-shift reaction ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) during the steam reforming of acetic acid.



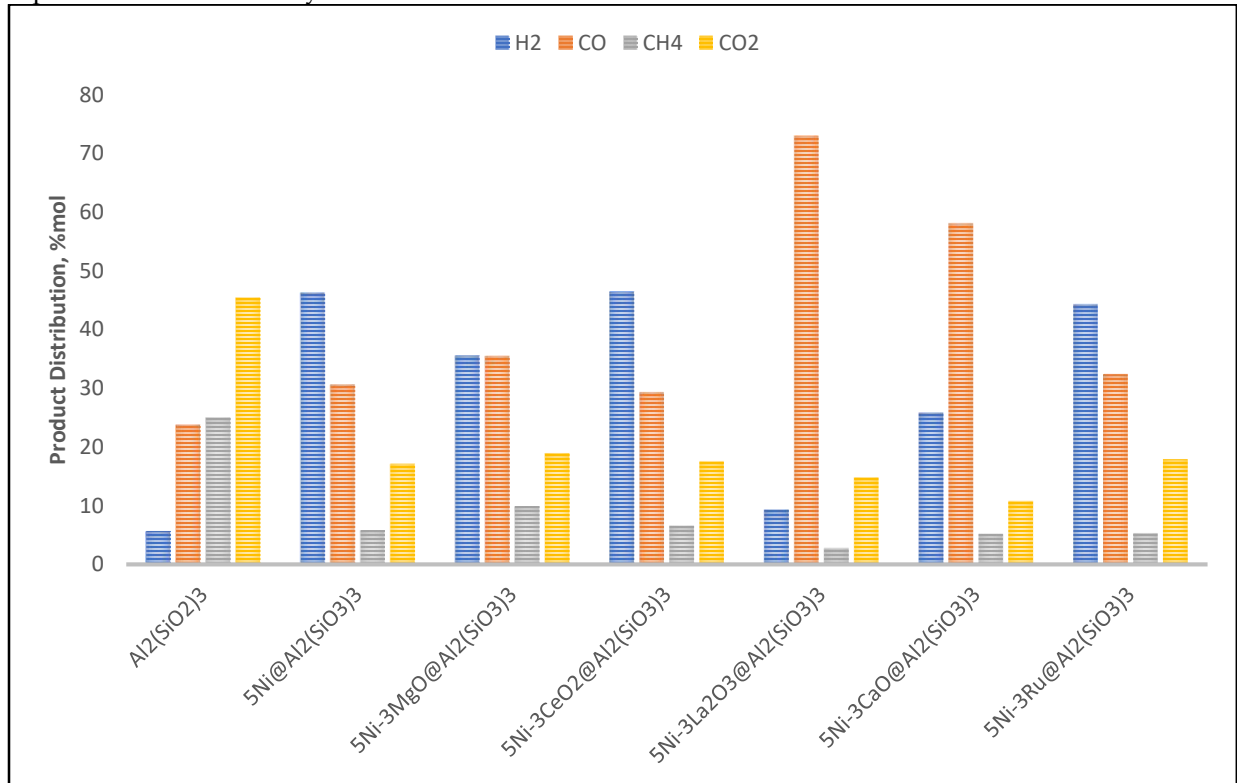
**Figure 6.** Gaseous products selectivity values of the synthesized catalysts

Expectedly, changing the nature of the basic promoter resulted in a fluctuation in hydrogen selectivity as well as  $H_2/CO$  ratio. This result implies that although reverse Boudouard and reverse water-gas-shift reactions are thermodynamically feasible at elevated reaction temperatures, the steam reforming of acetic acid may exceed other secondary reactions, thereby increasing the  $H_2/CO$  molar ratio. The ranking of Ni-containing catalysts based on their activity test performance appears to be as following:  $5Ni-3CeO_2@Al_2(SiO_2)_3 > 5Ni@Al_2(SiO_2)_3 > 5Ni-3Ru@Al_2(SiO_2)_3 > 5Ni-3MgO@Al_2(SiO_2)_3 > 5Ni-3CaO@Al_2(SiO_2)_3 > 5Ni-3La_2O_3@Al_2(SiO_2)_3 > Al_2(SiO_2)_3$ . Note that, with the last two catalysts acetic acid conversion of 88% and 71% were achieved, respectively.

$5Ni-3La_2O_3@Al_2(SiO_2)_3$  and  $Al_2(SiO_2)_3$  catalysts showed quite stable activity over 3 hours of reaction period. Additionally, bi-metallic  $5Ni-3CaO@Al_2(SiO_2)_3$  and  $5Ni-3MgO@Al_2(SiO_2)_3$  catalysts were stable at the beginning of the experiment; however, suddenly at the 90<sup>th</sup> minutes, their selectivity values started decreasing noticeably. A catalyst deactivation process occurred. This result can be explained by the blockage of the active sides of pores of these catalysts.

Gaseous products distribution of the prepared metal based  $Al_2(SiO_2)_3$  supported catalysts are given in Figure 7. As can be seen from Figure 7, while the highest amount of  $CO_2$  was obtained over the pure catalyst support, the highest proportion of  $CO$  was recorded over the Ni-containing La promoted  $5Ni-$

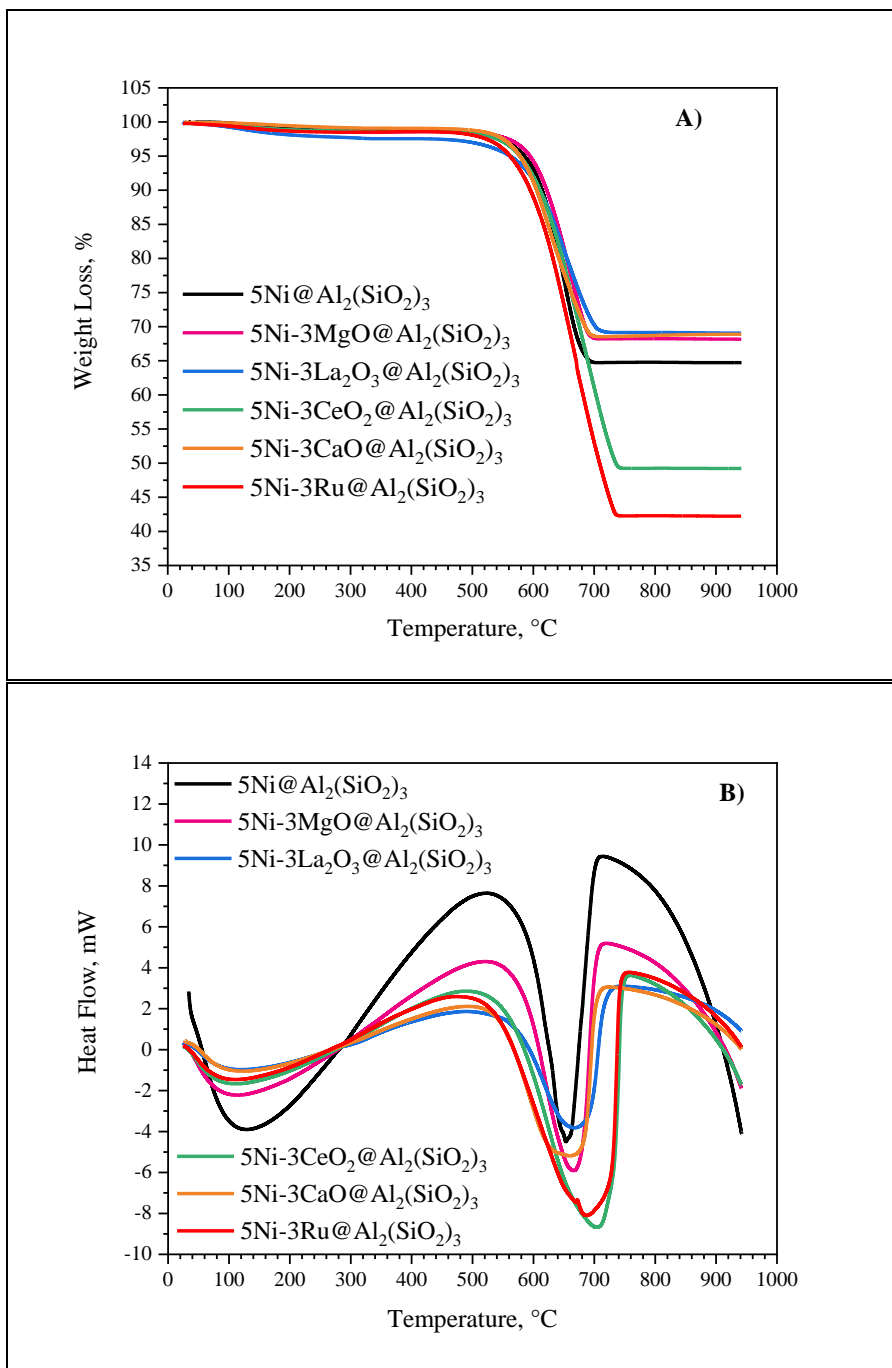
$3\text{La}_2\text{O}_3@Al_2(\text{SiO}_2)_3$  catalyst. Additionally, Ce promoted catalyst exhibit the best hydrogen yield of 43% compared to the other catalyst.



**Figure 7.** Gaseous products distribution of the synthesized catalysts

### 3.3. Coke formation

Thermogravimetric (TG) measurement was recorded from 25 C to 950 C to determine the type and the amount of carbon formed and heat evolved of the spent metal-containing catalysts is given in Figure 8. As seen from Figure 8, the initial weight reduction, up to 400 C, stem from the thermal desorption of water, volatile compounds as well as carbon dioxide removal.



**Figure 8.** A) TGA and B) DTA profiles of the spent catalysts

Besides, the significant weight loss observed between 600 C and 800 C is due to the formation of carbon species on the surface of the catalysts which cause their deactivation. Despite the acceptable activity test performance exhibited by the mono-metallic 5Ni@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst, the highest amount of coke of approximately 33.75% by weight was deposited on the surface of this catalyst due to its high surface acidity (Arbag et al., 2018).

Furthermore, the incorporation of La species in the mono-metallic catalyst played a remarkable role by reducing the percentage of carbon formed from 33.75% to 28.3% by weight. The highest amount of carbon

(56.3%) was recorded over the 5Ni-3Ru@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst. Besides, quite high coke content of 49.4% was determined on the surface of the 5Ni-3CeO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst. However, slightly similar and lower carbon content were measured over the 5Ni-3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (28.3%), 5Ni-3CaO@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (29.7%) and 5Ni-3MgO@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (29.8%) catalysts.

Differential thermal analysis (DTA) profiles of the spent catalysts are shown in Figure 8B. It was reported that three main types of carbon species such as amorphous carbon, filament carbon and graphite carbon can be seen during thermogravimetric and differential measurements, which occur below 450 C, between 450-750 C, and above 750 C, respectively (Fautex-Lefebvre et al., 2010; Pu et al., 2018). In Figure 8B, weak and strong exothermic peaks were observed at around 600 C and 700 C, in turn. This result confirms the formation of only filament carbon over all the catalysts' surfaces.

#### 4. CONCLUSION

The main purpose of this study was to examine the influence of incorporation of basic promoters to the commercial Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst support for Ni-based catalysts. A wet impregnation method was used to prepare the metal-containing catalysts. XRD results confirmed the successful development of catalysts. The bare aluminosilicate (Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) catalyst support exhibited a surface area of 58.55 m<sup>2</sup>/g and a large pore diameter of 3.35 nm. However, Ni impregnation reduces the surface areas and average pore volumes of the catalysts. This is due to the partial blockage of the support pores by NiO clusters or the partial collapse of the pore structures. The catalytic activity results revealed, acetic acid conversion value of 79% was obtained with 5Ni-3CeO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst, indicating that this catalyst was very active in the conversion of acetic acid to hydrogen-rich (H<sub>2</sub>/CO = 1.58) gas. However, syngas (H<sub>2</sub> + CO) with equimolar proportion (about 35.58% and 35.49%, respectively) is produced over the 5Ni-3MgO@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalyst. Thermogravimetric and differential thermal analysis showed that 5Ni-3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 5Ni-3CaO@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> and 5Ni-3MgO@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalysts were resistant to carbon formation compared to 5Ni@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 5Ni-3CeO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> and 5Ni-3Ru@Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> catalysts. Hence La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and MgO incorporation played an important role in reducing coke deposition and improving catalysts stability.

#### 5. ACKNOWLEDGE

The authors are grateful for the financial support provided by Gazi University Scientific Research Fund under the Research Project of FGA-2021-7076.

#### REFERENCES

- Arbag, H. 2018, "Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 6561-6574.
- An, L., Dong, C., Yang, Y., Zhang, J., & He, L. 2011, "The influence of Ni loading on coke formation in steam reforming of acetic acid. *Renewable Energy*, 36, 930-935.
- Basile, A., Gallucci, F., Iulianelli, A., Borgognoni, F., Tosti, S. 2008, "Acetic acid steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor: the effect of the catalytic bed pattern", *Journal of Membrane Science*, 311, 46-52.
- Basagiannis, A. C., Verykios, X. E. 2007, "Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production", *International journal of hydrogen energy*, 32, 3343-3355.
- Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G., Dogu, T. 2018, "Effect of W incorporation on the product distribution in steam reforming of bio-oil derived acetic acid over Ni based Zr-SBA-15 catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 3629-3642.

- Chen, B., Lin, J., Chen, X., Zheng, Y., Zhang, H., Huang, F., ... Zheng, Y. 2020, "Controllable synthesis of mesoporous alumina as support for palladium catalysts and reconstruction of active sites during methane combustion", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 15142-15156.
- Chen, G., Tao, J., Liu, C., Yan, B., Li, W., & Li, X. 2017, "Hydrogen production via acetic acid steam reforming: a critical review on catalysts", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1091-1098.
- Chen, J., Wang, M., Wang, S., & Li, X. 2018, "Hydrogen production via steam reforming of acetic acid over biochar-supported nickel catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 18160-18168.
- Choi, I.H., Hwang, K.R., Lee, K.Y. and Lee, I.G., 2019, "Catalytic steam reforming of biomass-derived acetic acid over modified Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for sustainable hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 180-190.
- Chong, C.C., Teh, L.P. and Setiabudi, H.D., 2019, "Syngas production via CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni-based SBA-15: Promotional effect of promoters (Ce, Mg, and Zr)", *Materials Today Energy*, 12, 408-417.
- Fauteux-Lefebvre, C., Abatzoglou, N., Blanchard, J. and Gitzhofer, F., 2010, "Steam reforming of liquid hydrocarbons over a nickel–alumina spinel catalyst", *Journal of Power Sources*, 195, 3275-3283.
- Fu, P., Zhang, A., Luo, S., Yi, W., Hu, S. and Zhang, Y., 2019, "Catalytic steam reforming of biomass-derived acetic acid over two supported Ni catalysts for hydrogen-rich syngas production", *ACS omega*, 4, 13585-13593.
- Goicoechea, S., Ehrich, H., Arias, P. L., & Kockmann, N. 2015, "Thermodynamic analysis of acetic acid steam reforming for hydrogen production", *Journal of power sources*, 279, 312-322.
- Guggilla, V.S., Akyurtlu, J., Akyurtlu, A. and Blankson, I., 2010, "Steam reforming of n-dodecane over Ru-Ni-based catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 8164-8173.
- Hu, X., Dong, D., Shao, X., Zhang, L. and Lu, G., 2017, "Steam reforming of acetic acid over cobalt catalysts: Effects of Zr, Mg and K addition", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 4793-4803.
- Karaman, B. P., Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G., Dogu, T. 2017, "Performance comparison of mesoporous alumina supported Cu & Ni based catalysts in acetic acid reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*", 42, 26257-26269.
- Morris, S. M., Fulvio, P. F., Jaroniec, M. 2008, "Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 15210-15216.
- Murata, K., Wang, L., Saito, M., Inaba, M., Takahara, I. and Mimura, N., 2004, "Hydrogen production from steam reforming of hydrocarbons over alkaline-earth metal-modified Fe-or Ni-based catalysts", *Energy & fuels*, 18, 122-126.
- Nabgan, W., Abdullah, T. A. T., Mat, R., Nabgan, B., Gambo, Y., Moghadamian, K. 2016, "Acetic acid-phenol steam reforming for hydrogen production: Effect of different composition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support for bimetallic Ni-Co catalyst", *Journal of environmental chemical engineering*, 4, 2765-2773.
- Nabgan, W., Abdullah, T.A.T., Mat, R., Nabgan, B., Jalil, A.A., Firmansyah, L. and Triwahyono, S., 2017, "Production of hydrogen via steam reforming of acetic acid over Ni and Co supported on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *international journal of hydrogen energy*, 42, 8975-8985.
- Omeregbe, O., Danh, H.T., Abidin, S.Z., Setiabudi, H.D., Abdullah, B., Vu, K.B. and Vo, D.V.N., 2016, "Influence of lanthanide promoters on Ni/SBA-15 catalysts for syngas production by methane dry reforming", *Procedia engineering*, 148, 1388-1395.
- Omeregbe, O., Danh, H.T., Nguyen-Huy, C., Setiabudi, H.D., Abidin, S.Z., Truong, Q.D. and Vo, D.V.N., 2017, "Syngas production from methane dry reforming over Ni/SBA-15 catalyst: Effect of operating parameters", *international journal of hydrogen energy*, 42, 11283-11294.
- Ozel, S., Meric, G. G., Arbag, H., Degirmenci, L., & Oktar, N. 2020, "Steam reforming of acetic acid in the presence of Ni coated with SiO<sub>2</sub> microsphere catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 21252-21261.



- Phung, T.K., Pham, T.L.M., Nguyen, A.N.T., Vu, K.B., Giang, H.N., Nguyen, T.A., Huynh, T.C. and Pham, H.D., 2020, "Effect of supports and promoters on the performance of Ni-based catalysts in ethanol steam reforming", *Chemical Engineering & Technology*, 43, 672-688.
- Pu, J., Luo, Y., Wang, N., Bao, H., Wang, X. and Qian, E.W., 2018, "Ceria-promoted Ni@ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell catalyst for steam reforming of acetic acid with enhanced activity and coke resistance", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 3142-3153.
- Rodrigues, C. T., Alonso, C. G., Machado, G. D., de Souza, T. L. 2020, "Optimization of bio-oil steam reforming process by thermodynamic analysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 28350-28360.
- Sahin, S. O., Arbag, H., Oktar, N., Murtezaoglu, K. 2019, "Catalytic Performances of Bi-Metallic Ni-Co Catalysts in Acetic Acid Steam Reforming Reaction: Effect of Mg Incorporation", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17.
- Thangadurai, T. and Tye, C.T., 2021, "Acidity and basicity of metal oxide-based catalysts in catalytic cracking of vegetable oil", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 1-20.
- Yang, X., Wang, Y., Li, M., Sun, B., Li, Y. and Wang, Y., 2016, "Enhanced hydrogen production by steam reforming of acetic acid over a Ni catalyst supported on mesoporous MgO", *Energy & Fuels*, 30, 2198-2203.
- Wang, S., Zhang, F., Cai, Q., Zhu, L., & Luo, Z. 2015, "Steam reforming of acetic acid over coal ash supported Fe and Ni catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 11406-11413.
- Wang, M., Zhang, F. and Wang, S., 2017, "Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> replacement on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported nickel catalysts for acetic acid steam reforming", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 20540-20548.
- Zdravkov, B., Čermák, J., Šefara, M., Janků, J. 2007, "Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective", *Open Chemistry*, 5, 385-395.
- Zhang, Z., Hu, X., Gao, G., Wei, T., Dong, D., Wang, Y., Geng, D. 2019, "Steam reforming of acetic acid over Ni/KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with low nickel loading: The remarkable promotional effects of KOH on activity", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 729-747.
- Zhang, Z., Hu, X., Li, J., Gao, G., Dong, D., Westerhof, R., Wang, Y. 2018, "Steam reforming of acetic acid over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Correlation of nickel loading with properties and catalytic behaviors of the catalysts", *Fuel*, 217, 389-403.
- Zhang, C., Hu, X., Yu, Z., Zhang, Z., Chen, G., Li, C., Liu, Q., Xiang, J., Wang, Y. and Hu, S., 2019, "Steam reforming of acetic acid for hydrogen production over attapulgite and alumina supported Ni catalysts: impacts of properties of supports on catalytic behaviors", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 5230-5244.
- Zhang, F., Wang, N., Yang, L., Li, M. and Huang, L., 2014, "Ni-Co bimetallic MgO-based catalysts for hydrogen production via steam reforming of acetic acid from bio-oil", *international journal of hydrogen energy*, 39, 18688-18694.



## LEWATIT SYBRON IONAC SR 7 VE LEWATIT MP 600 REÇİNELERİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr (VI) GİDERİMİ: DENGE VE MODELLEME ÇALIŞMASI

<sup>1</sup>Deniz ÜMMETOĞLU , <sup>2</sup>Erol PEHLİVAN 

Konya Technical University, Engineering and Natural Sciences Faculty, Chemical Engineering Department,  
Konya, TURKEY

<sup>1</sup>dummetoglu@ktun.edu.tr, <sup>2</sup>epehlivan@ktun.edu.tr

Geliş/Received: 16.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 26.11.2021)

**ÖZ:** Bu araştırmada, Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 reçineleri kullanılarak Cr (VI)'nın sulu çözeltilerden giderilmesi amaçlanmıştır. Bu reçineler, Cr (VI)'nın sudan uzaklaştırılması için ideal bir tutucudur. Cr (VI) giderimi için temas süresi, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, pH ve reçine miktarı gibi belirli parametrelerin denge çalışmaları üzerine etkisi incelenmiştir. Kısa sürede dengeye ulaşılarak sulu ortamdan hızlı Cr (VI) giderimi, reçinelerin Cr (VI)'yı tutma etkinliğinin yüksek olduğunu göstermiştir. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin, Cr (VI) iyonlarını tutmasından önce ve sonrası için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile reçinelerin karakterizasyonu ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile yüzey morfolojisi incelenmiştir. Cr (VI)'nın sulu ortamdan giderim miktarının bulunması ve reçinelerin kapasite tayini için dengede kalan Cr (VI) konsantrasyonuna karşı, reçine tarafından tutulan Cr (VI) grafikleri çizilmiştir. Grafiklere Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich (D-R), Scatchard adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanarak reçinelerin kapasite tayini yapılmıştır. Kullanılan reçineler için Langmuir izoterm modelinin Cr (VI) giderimi için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Yalancı-ikinci-derece kinetik model, yalancı-birinci-derece kinetik modele göre Cr (VI) giderimi için daha uygun olmuştur. Yapılan deneylerden, bu ticari reçinelerin sulu çözeltilerden Cr (VI) uzaklaştırılması için uygun reçineler olduğu görülür ve arıtma tesislerinde kullanılması önerilir.

**Anahtar Kelimeler:** Reçine, Cr (VI), Denge, Kinetik, İzoterm

### Cr (VI) Removal from Aqueous Solutions by Lewatit Sybron Ionac SR 7 and Lewatit MP 600 Resins: Equilibrium and Modelling Study

**ABSTRACT:** In this research, it was aimed to remove Cr (VI) from aqueous solutions by using Lewatit MP 600 and Lewatit Sybron Ionac SR 7 resins. These resins are an ideal scavenger for the removal of Cr (VI) from water. For Cr (VI) removal, the effects of certain parameters such as contact time, initial Cr (VI) concentration, pH and resin content on equilibrium studies were investigated. The rapid removal of Cr (VI) from the aqueous medium by reaching equilibrium in a short time showed that the Cr (VI) retention efficiency of the resins was high. Characterization of resins by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and surface morphology by Scanning Electron Microscope (SEM) were investigated before and after Lewatit MP 600 and Lewatit SR 7 resins adsorb Cr (VI) ions. To determine the amount of Cr (VI) removal from the aqueous medium, in other words, the capacity determination of the resins, the Cr (VI) values retained by the resin against the equilibrium Cr (VI) concentration were plotted. The capacity of the resins was determined by applying Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich (D-R), Scatchard adsorption isotherm models to the graphs. It was concluded that Langmuir isotherm model is more suitable for Cr (VI) removal for the resins used. The pseudo-second-order kinetic model was more suitable for Cr (VI) removal than the pseudo-first-order kinetic model. From the experiments, it is seen that these

commercial resins are suitable resins for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions and are recommended for use in treatment plants.

**Keywords:** Resin, Cr (VI), Equilibrium, Kinetics, Isoterm

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Su, canlı yaşamının sürdürülebilir olması için gerekli vazgeçilmez bir yaşam kaynağıdır. Gelişen teknolojinin yaşamımıza getirdiği konfor yanında, bu gelişmenin doğaya ve çevreye verdiği zararın boyutu her geçen gün hızla artmaktadır. Temiz su kaynaklarının azalması hatta yakın gelecekte tükenmesi söz konusu olduğundan atık suların geri kazanım prosesleri geliştirilmektedir. Ağır metaller, atık sulara bırakılan en önemli kirletici madde sınıflarından biridir. Toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmada biyobirikime yol açtığından oldukça tehlikeli maddelerdir. Gelişmekte olan ülkelerde ortaya çıkan hastalıkların çoğu içme suyundan kaynaklanmaktadır ve toksik maddeler ve bakteriler bunların içerisinde oldukça önemlidir (Ashbolt, 2004). Dünyada toksik metallerin sebep olduğu su kirliliği sorunu oldukça yaygınlaşmıştır ve temel sorun haline gelmiştir. Genel olarak; ağır metaller, sentetik boyalar, pestisitler, farmasötikler su kirliliğine yol açan ekolojik gruplardır (Parlayıcı ve Pehlivan, 2020). Civa, krom, kurşun, arsenik ve kadmiyum gibi ağır metaller, zihinsel ve nörolojik yapıyı bozarak çeşitli hastalıklara sebep olurlar (Adam ve ark., 2018).

### Cr (VI) ve Özellikleri (Cr (VI) and Properties)

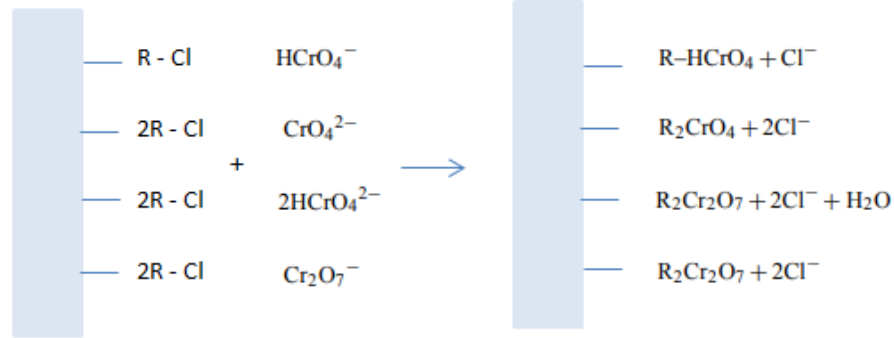
Krom d grubu bir geçiş elementidir ve periyodik cetvelin 6. bloğunun ilk üyesidir. -2, -1, 0, +1, +2, +3 ve +4 gibi çeşitli oksidasyon durumlarını ve çok çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikler gösterir. Oksidasyon durumlarına göre; asidik, alkali ve amfoterik oksitler oluşturabilir. En kararlı krom oksidasyon durumları; Cr (III) ve Cr (VI) olduğunda oluşur. Sudaki Cr (VI) türlerinin çoğu dikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), kromik asit ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) ve hidrojen kromat ( $\text{HCrO}_4^-$ )'tır. Cr (III) türleri ise çoğunlukla  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{CrO}^+$ ,  $\text{HCrO}_2$  ve  $\text{CrO}_2^-$ 'dir. Krom metal ve çelik gri renktedir. Metalik bir parlaklığa sahiptir. Sert ve kırılımandır, kararmaya direnir. Kaynama noktaları sırasıyla  $1907^\circ\text{C}$  ve  $2671^\circ\text{C}$ 'dir (Pradhan ve ark., 2017). Pek çok krom bileşiği nispeten suda çözünmezdir. Cr (III) bileşikleri suda çözünmez. Krom (III) oksit ve krom (III) hidroksit, suda çözünür tek bileşiklerdir. Krom (VI) oksit, suda mükemmel şekilde çözünür. İçme sularında izin verilen maksimum sınır Cr (III) için 5 mg/L iken Cr (VI) için 0,05 mg/L'dir (Ali ve ark., 2015). Bu nedenle, Cr (VI)'nın atık sulardan uzaklaştırılması, aktif bir araştırma ve geliştirme alanıdır. Cr (VI)'yı sudan uzaklaştırmak için kullanılan diğer yöntemler arasında, sulu ortamdan metal iyonlarını uzaklaştırmak için anyonik iyon değişim reçinesine dayalı yöntemler, metaller için reçinelerin daha iyi seçiciliği ve daha az çamur üretimi nedeniyle, diğer tekniklere göre genellikle daha avantajlıdır (Ali ve ark., 2015).

Yüksek miktarda Cr (VI), karaciğer ve böbrek yetmezliğine sebep olur. Akciğerlere zarar vererek astım gibi solunum yolu rahatsızlarına yol açar. Anemi, deri alerjisi gibi rahatsızlıklara ve mide kanseri başta olmak üzere çeşitli kanser hastalıklarına neden olur (Economou-Eliopoulos ve ark., 2012). Bunların yanı sıra Cr (VI) ağır metali; mide bulantısı, ishal, dermatit, iç kanama ve solunum problemleri oluşturur. Deriyle temas etmesi halinde sistemik zehirlenmeye, ciddi yanıklara ve mevcut yara veya kesiklerin iyileşmesini engeller. Eğer tedavi edilmezse ciddi alerjik dermatiteye sebebiyet verir. Göze temas etmesi halinde, gözde kalıcı hasarlara neden olabilir (Mohan ve ark., 2011). Cr (III) eser miktarlarda canlılar için önemli bir mikro besin kaynağıdır (Gandhi ve ark., 2010). Cr (III) iyonları canlı yaşamı için gereklidir ve Cr (VI) iyonu ile kıyaslandığında toksisitesi oldukça düşüktür.

Son yıllarda hızla büyüme gösteren endüstri sektörünün, özellikle metal kaplama, elektronik cihazlar, madencilik, pigmentasyon gibi sektörlerin atık sularında Cr (VI) konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, toksisitesi yüksek bu ağır metal iyonunun giderilmesi için birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Cr (VI) iyonunun belli bir konsantrasyon seviyesine düşürülerek doğaya bırakılması büyük önem arz etmektedir.

Bununla ilgili yasal olarak sınırlamalar mevcuttur. Kimyasal çöktürme ve filtrasyon, membran teknolojileri, ters osmoz, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri, iyon değişimi, adsorpsiyon gibi farklı birçok yöntem ile atık sulardan Cr (VI) giderilmesi sağlanmaktadır. Bu kirliliğin önlenmesinde tercih edilen arıtım tekniği çoğunlukla adsorpsiyon ve iyon değiştirme teknikleridir. İyon değiştirme işlemi, diğer arıtım yöntemlerine kıyasla daha yüksek oranlarda verimlilik sağlamaktadır ve ekonomik açıdan uygundur.

#### İyon Değişimi Mekanizması (Ion Exchange Mechanism)



Şekil 1. İyon değişimi mekanizması.

Figure 1. Ion exchange mechanism.

İyon değişimi, elektrostatik kuvvetler yardımı ile reçine yüzeyine bağlı halde bulunan iyonların, atık suda bulunan ve giderilmesi hedeflenen farklı özellikteki iyonlar ile yer değiştirmesi işlemidir. İyon değişimi, adsorpsiyon mekanizmasının elektrostatik olduğu bir adsorpsiyon prosesidir. Şekil 1’de Cl<sup>-</sup> iyonik formuna sahip iyon değiştirici ile Cr (VI) türleri arasındaki iyon değişimi mekanizması verilmiştir. İyon değiştirici reçine yüzeyinde bulunan yüklü fonksiyonel gruplar tarafından oluşturulan elektrostatik kuvvetler, sudaki iyonları reçine yüzeyine çekerler. Reçine yüzeyinde tutulan iyonlar, reçine matriksindeki iyonlarla stokiyometrik oranda yer değiştirir (Karakurt, 2019). Çözeltilerden uzaklaşan her iyon, aynı yüklü diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise elektrolit veya elektrolit olmayan suda çözünen, diğer iyon türleriyle yer değiştirmeksizin tutulur.

Literatürde, Cr (VI) iyonlarının giderimi ile ilgili birçok araştırma mevcuttur (Bonilla-Petriciolet ve ark., 2017). Balan ve ark., sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi için jel formda iki güçlü anyonik reçine olan Purolite A-400 (stirendivinilbenzen) ve Purolite A-850 (akrilik) kullanmışlardır (Balan ve ark., 2013). Eichrom 1-X4, Lewatit M+M800 ve Lewatit A8071 reçinelerini kullanarak sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonu giderimi incelemişlerdir (Kahraman ve Pehlivan, 2019). Bir başka çalışmada, kuvvetli anyonik iyon değiştirici Spectra/Gel IE 1X8 reçine kullanılarak atık sulardan Cr (VI) iyonları etkili bir şekilde giderilmiştir (Raşid ve ark, 2014). Suganya ve Kumar, farklı deney şartlarında adsorban olarak kahve atığından elden edilen aktif karbonu kullanarak sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının giderilmesini araştırmışlardır (Suganya ve Kumar, 2018). Çizelge 1 incelendiğinde, bu çalışmada kullanılan reçinelerin Cr (VI) giderim kapasitelerinin, günümüzde kullanılan diğer adsorban ve reçinelerden yüksek olduğu görülmektedir.

**Çizelge 1.** Literatürde Cr (VI) gideriminde kullanılan bazı adsorban, reçineler ve kapasiteleri.

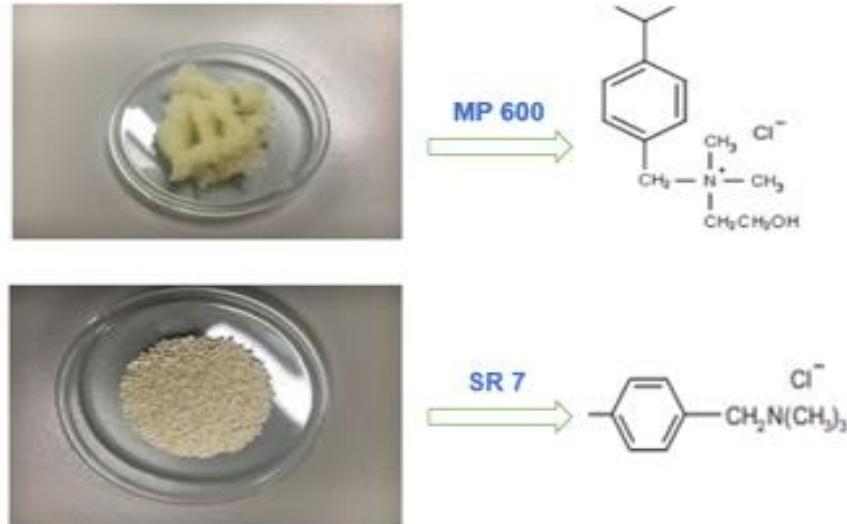
*Table 1. Some adsorbents and resins used in Cr (VI) removal in the literature and their capacities.*

Adsorban	$q_{max}$ (mg/g)	Referanslar
Purolite A-400	120,55	(Balan ve ark., 2013)
Purolite A-850	95,82	
Eichrom 1-X4	280,25	(Kahraman ve Pehlivan, 2019)
Lewatit M+ M800	147,67	
Lewatit A8071	163,67	
Spectra/Gel IE 1x8	173,80	(Rashid ve ark., 2014)
Kayıcı çekirdeği aktif karbon	55,56	(Parlayıcı ve Pehlivan, 2017)
Kahve atığı aktif karbon	156,70	(Suganya ve Kumar, 2018)
Lewatit MP 600	227,30	Bu çalışma
Lewatit SR 7	200,00	Bu çalışma

## MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

### Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 Reçineleri ve Özellikleri (Lewatit MP 600 and Lewatit Sybron Ionac SR 7 Resins and Properties)

Kuvvetli anyon değiştirici olan Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri ile sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi çalışılmıştır. Ticari adı Lewatit olan iyon değiştirici reçineler endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın kullanılmaktadır (Şekil 2).



**Şekil 2.** Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 reçineleri ve kimyasal formülleri.

*Figure 2. Chemical formulations of Lewatit MP 600 and Lewatit Sybron Ionac SR 7 resins.*

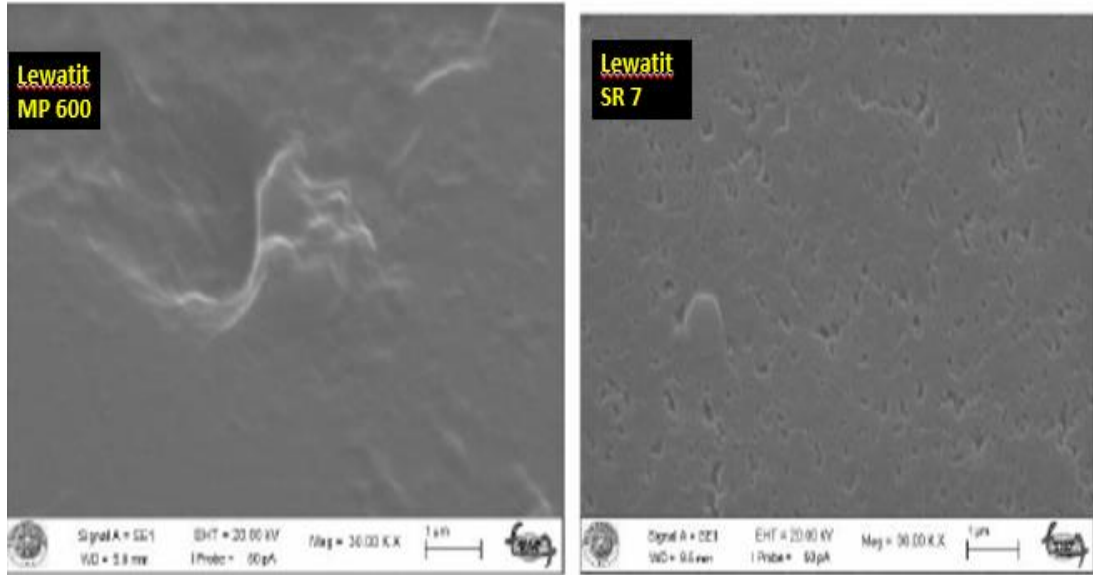
Polistiren matrisine sahip Lewatit SR 7 reçinesi kuaterner amonyum tip I fonksiyonel grubuna sahip makrogözenekli ve Cl<sup>-</sup> formunda kuvvetli bazik anyon değiştiricidir. Toplam kapasitesi 0,6 eq/L'ye eşittir. Ortalama tanecik boyutu 0,57–0,67 mm, çalışma sıcaklığı maksimum -80°C ve pH çalışma aralığı 0-14'tür (Wawrzkievicz ve ark., 2018). Stiren divinilbenzen matrisine sahip Lewatit MP 600 reçinesi kuaterner amonyum tip II fonksiyonel grubuna sahip kuvvetli anyonik reçinedir. Bu reçine makrogözenekli ve Cl<sup>-</sup> iyonik formuna sahiptir. Toplam kapasitesi 1,1 eq/L'ye eşittir. Ortalama tanecik boyutu 0,55-0,65 mm, çalışma sıcaklığı maksimum -20°C ve 40°C, pH çalışma aralığı 0-14'tür. Çizelge 2'de her iki reçinenin temel özellikleri verilmiştir.

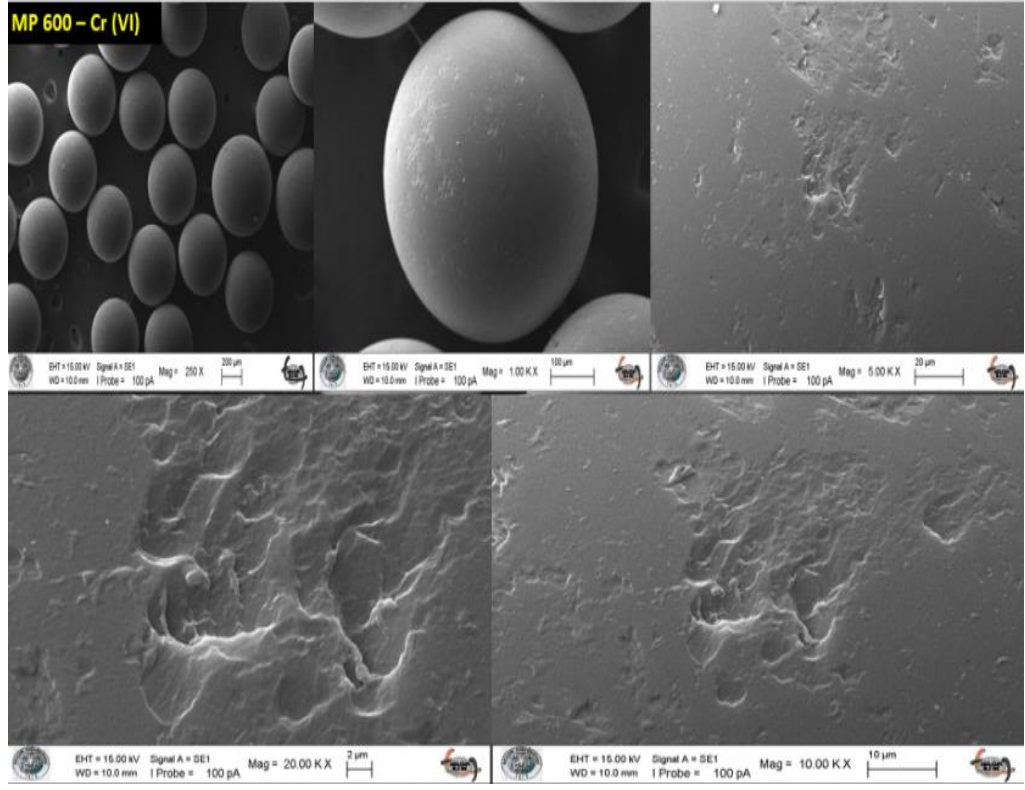
**Çizelge 2.** Kullanılan anyonik (bazik) iyon değıştirci reçineler ve özellikleri.*Table 2. Anionic (basic) ion exchange resins used and their properties.*

Reçine Adı	Reçine Yapısı	Reçine Özelliği	Fonksiyonel Grup	İyonik Form	Tanecik Boyutu (mm)	Toplam Kapasite (min.) eq/L
Lewatit Monophus MP 600	Stiren divinilbenzen kopolimeri	Kuvvetli bazik	Kuaterner amin, tip II	Cl <sup>-</sup>	0,55-0,65	1,1
Lewatit Sybron Ionac SR 7	Makrogözenekli çapraz bağlı polistiren	Kuvvetli bazik	Kuaterner amin, tip I	Cl <sup>-</sup>	0,57-0,67	0,6

**SEM Görüntüleri (SEM Images)**

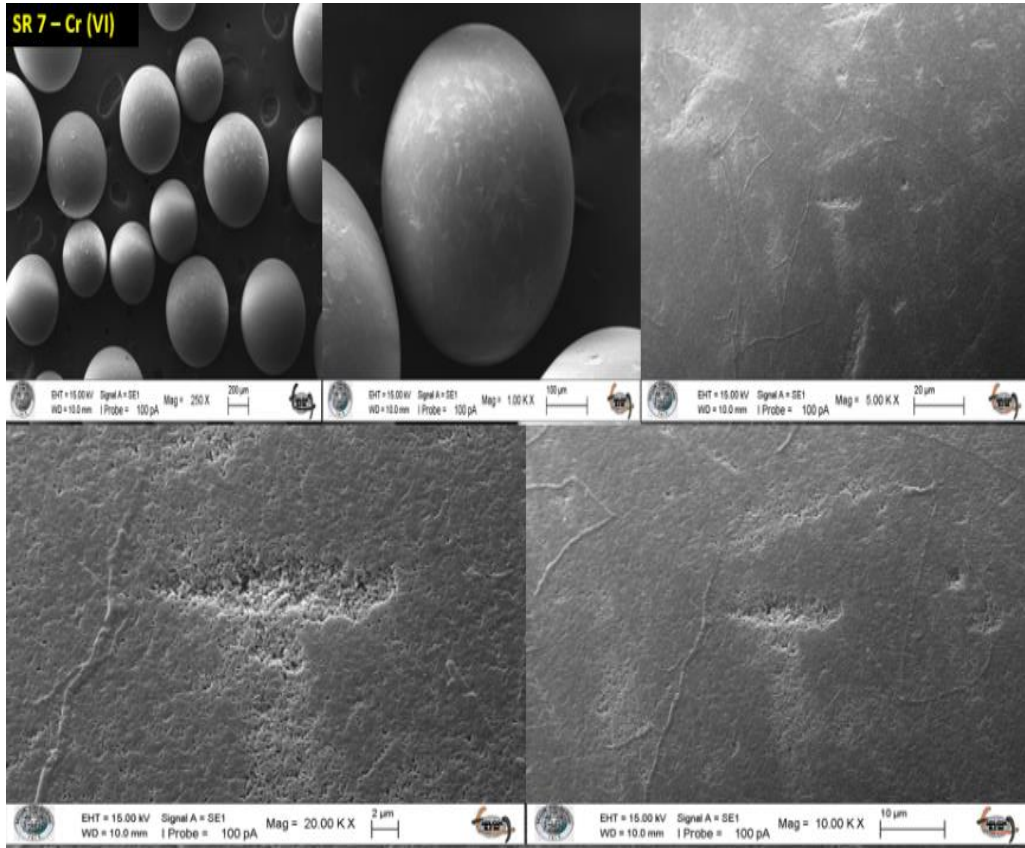
SEM görüntüleri, Nova Nano SEM 200 (FEI Company) cihazı ile alınmıştır. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinelerinin Cr (VI) giderimi öncesi ve sonrası, reçinelerin yüzey yapısını incelemek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 3, Şekil 4, ve Şekil 5'de gösterilmiştir.

**Şekil 3.** Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 SEM görüntüsü (Karakurt, 2018).*Figure 3. SEM images of Lewatit MP 600 and Lewatit SR 7 (Karakurt, 2018).*



Şekil 4. Lewatit MP 600 reçinesinin Cr (VI) giderimi sonrası SEM görüntüsü.

Figure 4. SEM image of Lewatit MP 600 resin after Cr (VI) removal.



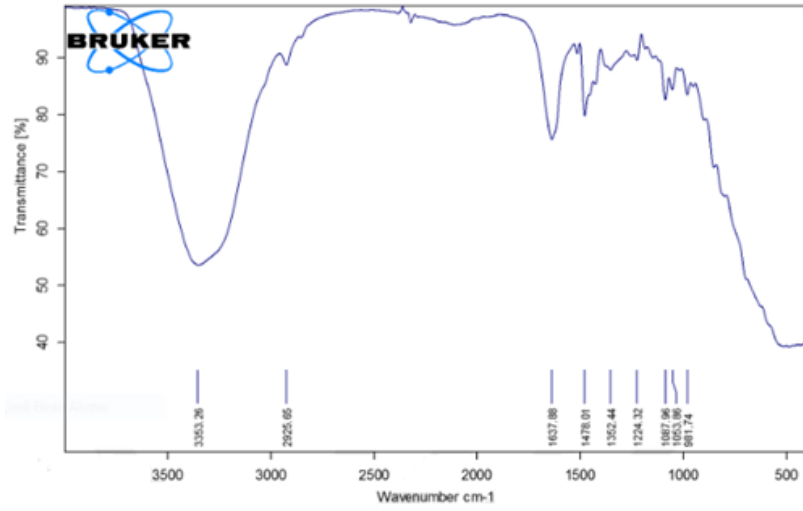
Şekil 5. Lewatit SR 7 reçinesinin Cr (VI) giderimi sonrası SEM görüntüsü.

Figure 5. SEM image of Lewatit SR 7 resin after Cr (VI) removal.

Cr (VI) ile muamele edilmiş Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri ile bu reçinelerin ham hali arasındaki SEM görüntüleri incelendiğinde, Cr (VI) ile muamele edilen reçinelerin yüzey morfolojisinde değişiklikler gözlenmiştir. Reçinelerin orijinal halleri, daha düz bir yüzeye sahipken, Cr (VI) giderimi sonrası yüzeyde tutunan Cr (VI) iyonları nedeniyle biraz daha pürüzlü yüzeye dönüşmüştür.

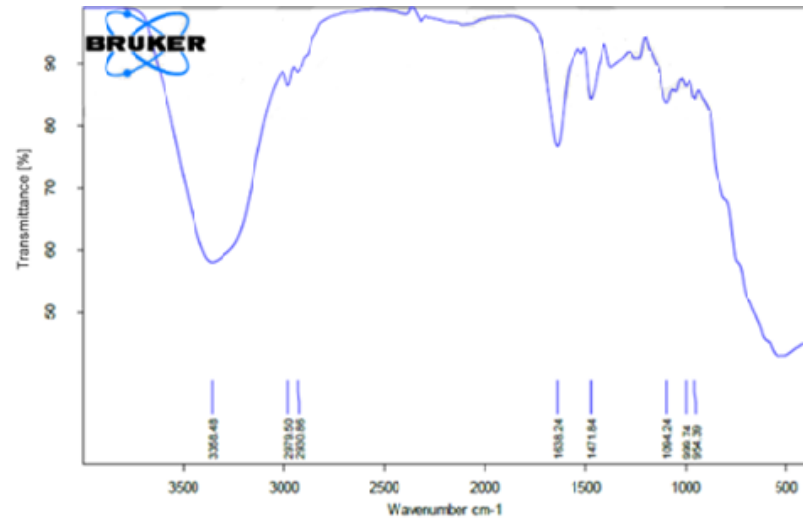
### FT-IR Analiz Sonuçları

FT-IR analizleri, Bruker-Platinum ATR- vertex 70 (Germany) cihazı ile yapılmıştır. Şekil 6 ve Şekil 7 incelendiğinde,  $3353\text{ cm}^{-1}$  ve  $3358\text{ cm}^{-1}$ 'de olan bantlar, yüzey üzerindeki OH<sup>-</sup> gruplarının varlığına işaret eder.  $2925\text{-}2979\text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunan pikler, alifatik -CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> gruplarında şiddetli C-H bağlarının titreşimlerine aittir (Nğah ve Fatinathan, 2008).  $1637\text{-}1478\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen bantlar orta dereceli C=C bağlarından kaynaklanmaktadır.  $1352\text{ cm}^{-1}$  bandı C-N gruplarının gerilme titreşimlerini ve  $1224\text{ cm}^{-1}$  bandı yapıdaki C-N gerilme titreşimlerini gösterir.  $954\text{-}1087\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki bant aromatik halkalardaki C-H gerilme titreşimlerine aittir (Vedula ve Yadav, 2021).



Şekil 6. Lewatit MP 600 reçinesinin FT-IR görüntüsü (Karakurt, 2018).

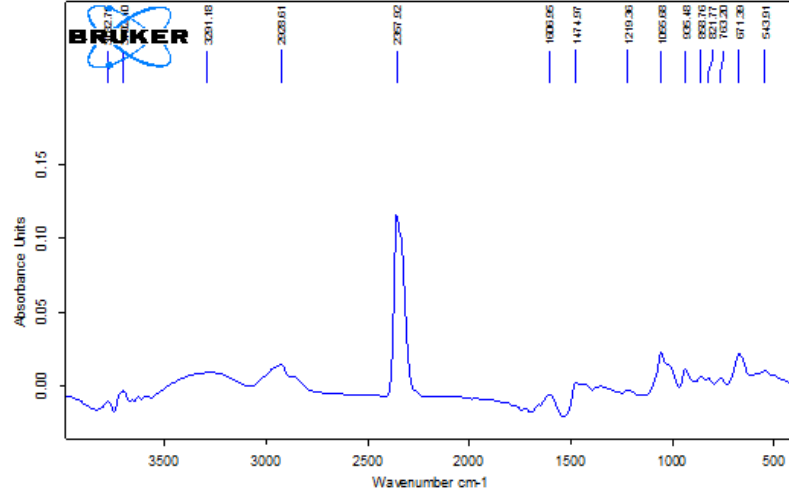
Figure 6. FT-IR image of Lewatit MP 600 resin. (Karakurt, 2018).



Şekil 7. Lewatit SR 7 reçinesinin FT-IR görüntüsü (Karakurt, 2018).

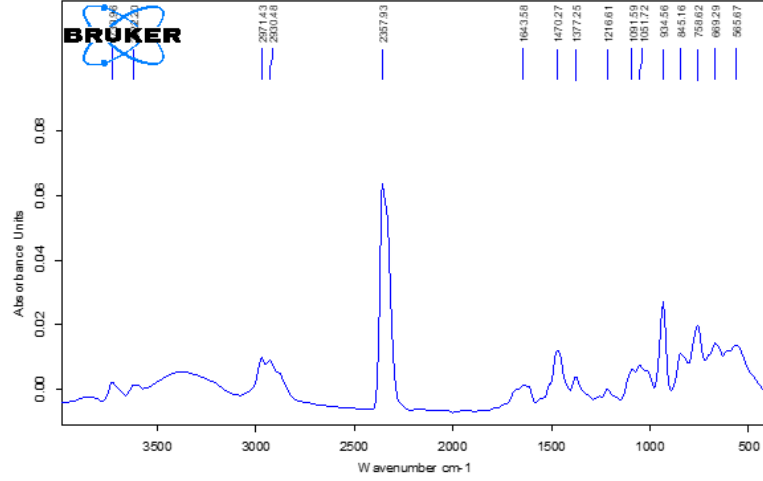
Figure 7. FT-IR image of Lewatit SR 7 resin (Karakurt, 2018).





Şekil 8. Lewatit MP 600 reçinesinin Cr (VI) giderimi sonrası FT-IR analizi.

Figure 8. FT-IR analysis of Lewatit MP 600 resin after Cr (VI) removal.



Şekil 9. Lewatit SR 7 reçinesinin Cr (VI) giderimi sonrası FT-IR analizi.

Figure 9. FT-IR analysis of Lewatit SR 7 resin after Cr (VI) removal.

Çizelge 3. Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçineleri için Cr (VI) giderimi sonrası piklerdeki değişimler.

Table 3. Changes in peaks after Cr (VI) removal for Lewatit MP 600 and Lewatit SR 7 resins.

Dalgaboyu, $\text{cm}^{-1}$	Bağ	Açıklama
3322-3359	O-H	Cr (VI) giderimi sonrası bantlarda kayma ve pik şiddetinde azalma gözlenmiştir.
2338-2357	C=C C-O	Cr (VI) giderimi sonrası pik şiddetinde artış gözlenmiştir.
474-935	C-H C-C	Cr (VI) giderimi sonrası ortaya çıkmıştır.

Şekil 8 ve Şekil 9'da verilen FT-IR görüntüleri Şekil 6 ve Şekil 7 ile kıyaslanarak Çizelge 3'de özetlenmiştir. Lewatit MP 600 reçinesi ile Cr (VI) giderimi sonrası 3322-3359  $\text{cm}^{-1}$ 'deki OH<sup>-</sup> gruplarını işaret eden bantta kayma ve pik şiddetinde azalma gözlenirken 2338-2357  $\text{cm}^{-1}$  bandında pik şiddetinde artış gözlenmiştir. 474-935  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen C-H ve C-C bağlarına ait pikler, iyon değiştirici reçinelerin Cr (VI)'yı tutmasından sonra meydana gelmiştir.

### İyon-Değiştirme Çalışmaları İçin Yapılan Deneysel (Experiments for Ion-Exchange Studies)

İyon değişimi deneylerinde kullanılacak Cr (VI) stok çözeltisi  $K_2Cr_2O_7$  ile hazırlanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda Cr (VI) standart çözeltileri hazırlanarak 375 nm dalga boyunda UV-Visible spektrofotometresi (Shimadzu UV-1700) ile absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen bu veriler ile standart çözelti konsantrasyonlarının kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve kalibrasyon denklemi oluşturulmuştur.

### Lewatit MP 600 Reçinesi Kullanılarak Cr (VI) Giderimi (Cr (VI) Removal Using Lewatit MP 600 Resin)

Bu çalışmada, kuvvetli anyon değiştirici reçineler kullanılarak atık sulardan Cr (VI) giderimi çalışmaları tamamlanmıştır. Cr (VI) giderimi üzerinde pH, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, temas süresi ve reçine miktarı gibi denge sürecine etki eden parametreler değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4'de incelenen parametreler ve deney şartları verilmiştir. Vorteks oluşturmada etkili karıştırma işlemi yapabilmek için numuneler 325 rpm'de çalkalanmıştır. Çalkalama işleminden sonra UV-Visible spektrofotometresi Cr (VI) için son konsantrasyon değerleri ölçülmüştür.

**Çizelge 4.** Cr (VI) giderimi için incelenen parametreler ve deney şartları.

*Table 4. Investigated parameters and test conditions for Cr (VI) removal.*

Cr (VI) çözeltileri			
pH	Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu	Temas süresi	Reçine miktarı
100 ppm ve 25 ml	25 ml, pH 2,5-3	25 ml, pH 2,5-3, 100 ppm	25 ml, pH 2,5-3, 100 ppm
1,5-2-3-4-5-6-7 ve 8	10-25-50-100-150-200-250-300-350-400-450 ve 500 ppm	15-30-40-50-60-90-120-150 ve 180 dk	0,01-0,015-0,02-0,03-0,04 ve 0,05 g
0,05 g Lewatit MP 600 reçinesi	0,05 g Lewatit MP 600	0,05 g Lewatit MP 600 reçinesi	Lewatit MP 600 reçinesi
180 dk, 325 rpm, 25°C'de çalkalama			
Dengeye erişim sağlandıktan sonra UV-Visible spektrofotometresinde Cr (VI) (375 nm) tayini			

#### a) pH'in Cr (VI) giderimine etkisi (Effect of pH on removal of Cr (VI))

İyon değiştirme işleminde önemli kontrol parametrelerden biri pH değeridir. Ortam pH'ı birkaç sebepten ötürü iyon değiştiricinin tutma kapasitesini etkileyebilir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandıkları için çözeltinin pH'ı diğer iyonların tutulmasını etkiler. Ayrıca tutma işlemi asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesini de etkiler. Genellikle belirli bir değere kadar pH azaldıkça iyon tutma kapasitesi artar (Treybal, 1980).

İlk olarak optimum pH ve temas süresinin iyon değiştirici üzerine etkisini araştırmak için belirli konsantrasyon ve hacimde hazırlanan Cr (VI) numuneleri için belirli pH'larda denge çalışma deneyleri gerçekleştirilmiştir. 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ile Cr (VI) çözelti numuneleri pH 1,5-8 aralığında 8 farklı pH değeri ayarlanarak hazırlanmıştır. Kuvvetli anyonik reçine olan Lewatit MP 600'den 0,05 g tartılıp pH'ları ayarlanan her bir çözeltiye eşit olacak şekilde eklenmiştir. Dengeye erişimde farklı pH'daki tüm çözelti numunelerinde, kalan Cr (VI) konsantrasyonları tespit edilerek ve başlangıç konsantrasyon değeri göz önünde tutularak Cr (VI) için giderim yüzdelerinin en fazla olduğu pH değerleri bulunmuştur.

#### b) Başlangıç konsantrasyonunun Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi (Effect of initial concentration on removal of Cr (VI))

Lewatit MP 600 iyon değiştirici reçinesi için optimum pH değerleri bulunduktan sonra en uygun başlangıç Cr (VI) konsantrasyonlarını belirlemek için Cr (VI) stok çözeltisinden 10-500 ppm aralığında 12 farklı konsantrasyon değerinde çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir numunenin pH'ı optimum pH değerine

ayarlanmıştır. Daha sonra, Lewatit MP 600 reçinesinden Cr (VI) numunelerine 0,05 g olacak şekilde her bir numuneye eklenmiştir. Cr (VI) sulu çözeltilerinden hazırlanan numuneler kesikli kap içerisinde dengeye erişilene kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Cr (VI) giderimi, başlangıç konsantrasyonunun artırılması ile artmıştır ve 400 mg/L Cr (VI) konsantrasyondan sonra sabit bir değere ulaşmıştır.

**c) Temas süresinin Cr (VI) giderimi üzerine etkisi (Effect of contact time on removal of Cr (VI))**

Temas süresi Cr (VI) gideriminde en önemli parametrelerden biridir. İyon değiştiricinin ilk temas anı çok önemlidir ve ilk temas anında Cr (VI) tutma hızı yüksektir. Etrafını çeviren sıvı filmdeki Cr (VI)'yı çok hızlı bir şekilde tutmaya başlar. İyon değişim hızındaki azalma, temas süresinin ilerlemesiyle doğru orantılıdır. Optimum temas süresi deneysel çalışmalar yapılarak belirlenir (Deler, 2011).

Temas süresinin Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla Cr (VI) için belirlenen optimum pH ve konsantrasyon değerleri ayarlanarak numuneler hazırlanmıştır. Daha sonra, Lewatit MP 600 reçinesinden Cr (VI) numunelerine 0,05 g olacak şekilde her bir numuneye eklenmiştir. Dengeye ulaşım sağlandıktan sonra ölçülen Cr (VI) konsantrasyonu sonuçlarına göre temas süresinin iyon değişim üzerine nasıl bir etki oluşturduğu yorumlanmıştır.

**d) Reçine miktarının Cr (VI) giderimi üzerine etkisi (Effect of resin dose on removal of Cr (VI))**

Reçine miktarının Cr (VI) giderimi üzerine etkisini incelemek amacıyla Cr (VI) sulu çözelti numuneleri, belirlenen optimum pH ve konsantrasyonlarda ayarlanarak ve 0,01-0,05 g aralığında reçine eklenerek gerçekleştirilmiştir. Belirlenen optimum temas süresi sonunda dengeye ulaşım sağlandıktan sonra ölçülen Cr (VI) konsantrasyonu sonuçlarına göre farklı reçine miktarlarının iyon değişimi üzerine nasıl bir etki oluşturduğu yorumlanmıştır.

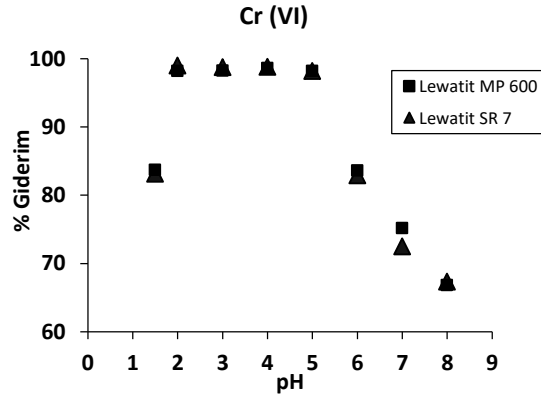
**Lewatit Sybron Ionac SR 7 Reçinesi Kullanılarak Cr (VI) Giderimi (Removal of Cr (VI) Using Lewatit Sybron Ionac SR 7 Resin)**

Lewatit Monoplus 600 reçinesi için yapılan analizlerin tümü, kuvvetli bazik iyon değiştirici reçine olan Lewatit Sybron Ionac SR 7 reçinesi ile benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Lewatit Sybron Ionac SR 7 reçinesi ile Cr (VI) giderimi için optimum pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve reçine miktarları belirlenerek giderim yüzdeleri karşılaştırılmıştır. Tüm analizler sonucunda; kuvvetli anyonik iyon değiştiriciler olan Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 reçinelerinin Cr (VI) giderimi üzerine etki eden parametrelerinin etkisi belirlenmiştir. Araştırma sonuçları ve tartışma bölümünde her iki reçine için ulaşılan bulgular grafiksel olarak sunulmuştur.

## ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA (RESEARCH RESULTS AND DISCUSSION)

## Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 Reçineleri Kullanarak Cr (VI) Giderimi (Removal of Cr (VI) Using Lewatit MP 600 and Lewatit Sybron Ionac SR 7 Resins)

## a) pH

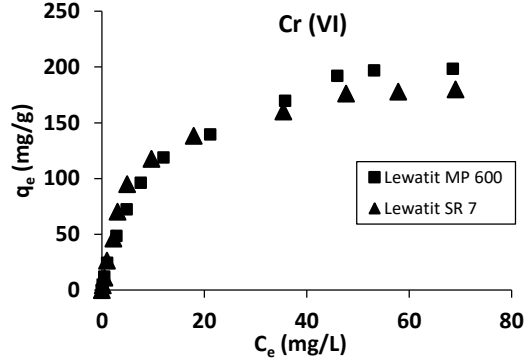


Şekil 10. pH'nin Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi (Giderim şartları: konsantrasyon, 100 ppm; iyon değiştirici dozu, 0,05 g; temas süresi, 180 dk; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık,  $25 \pm 1$  °C).

Figure 10. Effect of pH on removal of Cr (VI), (Sorption process; concentration, 100 ppm; ion exchanger dose, 0.05 g; contact time, 180 min; mixing speed, 325 rpm; temperature  $25 \pm 1$  °C).

Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 anyonik reçineleri ile farklı pH değerlerinde yapılan giderim çalışmalarında Cr (VI)'nın uzaklaştırılması incelenmiştir. 100 ppm konsantrasyonda Cr (VI) sulu çözeltilerinden 1,5-8 pH aralığında numuneler hazırlanarak belirlenen temas süreleri boyunca karıştırıcıya bırakılmıştır. Süre bitiminde ölçülen absorban değerleri sonucunda; Şekil 10'da Cr (VI) iyonlarının 2'nin altındaki pH değerlerinde tutulması düşük olduğu, pH 2-5 aralığında Cr (VI) gideriminin yüksek olduğu ve yüksek pH değerlerinde ise giderimin azaldığı görülmüştür. Cr (VI)'nın pH 2-5 aralığında çalışılması daha uygun olacağı sonucuna ulaşılmıştır. Düşük pH değerlerinde reçine yüzeyi hidrojen iyonlarıyla kaplanarak pozitif yüklü hale gelmektedir. Ortamda bulunan Cr (VI) iyonları ile reçine yüzeyi arasında elektrostatik etkileşim, hidrofobik etkileşim ve hidrojen bağlarının oluşmasıyla Cr (VI) reçine tarafından tutulur. pH 5'den sonraki değerlerde ortamda hidroksil iyonlarının artmasıyla reçine yüzeyi pozitif yüklü hale gelemez. Bu durumda, reçine-krom arasındaki elektrostatik etkileşim, düşük pH'lara göre daha az gerçekleşir. Kullanılan reçineler kuvvetli iyon değiştirici yapılı oldukları için çok güçlü olmayan bazik ortamlarda (pH 8) bile kromu az da olsa tutabilirler.

b) Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu (Initial Cr (VI) concentration)

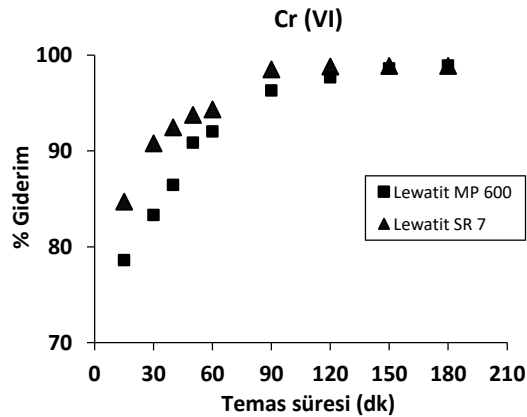


Şekil 11. Başlangıç konsantrasyonunun Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi (Giderim şartları: pH, 2,5-3; iyon değiştirici miktarı, 0,05 g; temas süresi, 180 dk; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Figure 11. Effect of initial concentration on removal of Cr (VI), (Sorption process; pH 2.5-3; ion exchanger dose, 0.05 g; contact time, 180 min; mixing speed, 325 rpm; temperature 25 ± 1 °C).

Cr (VI) stok çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler ile Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 reçinesi muamele edilerek denge çalışmaları tamamlanmıştır. Şekil 11'de başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek dengeye gelme durumunda çözeltide kalan konsantrasyonlar (C<sub>e</sub>) ve iyon değiştiricinin birim kütlesi başına tutulan Cr (VI) miktarları (q<sub>e</sub>) değişim grafiği verilmiştir. 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500 ppm Cr (VI) çözeltileri bir önceki deneyde belirlenen optimum pH 2,5-3 aralığında ayarlanmıştır. Belirlen temas süreleri sonunda ölçülen absorbans değerlerine göre; q<sub>e</sub>'ye karşı C<sub>e</sub> grafiği çizilmiştir. Grafiğe göre; başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun artmasıyla Cr (VI) gideriminde önce hızlı bir artış görülmekte ve daha sonra sabit değerlere (plato çizgisi) ulaşılmıştır. Her iki reçine için başlangıç Cr (VI) derişimi yaklaşık 100 mg/L'nin üzerine çıkarıldığı zaman dengeye ulaşılmıştır. Cr (VI) derişiminin bu değer üzerine çıkarılması Cr (VI) giderimini değiştirmeyecektir. Bu durum, mevcut reçine yüzeyinin aktif fonksiyonel bölgelerinin dolmasıyla daha fazla kromat anyonlarının reçinelerin yapısına difüzyon edemeyeceğini gösterir.

c) Temas süresi (Contact time)

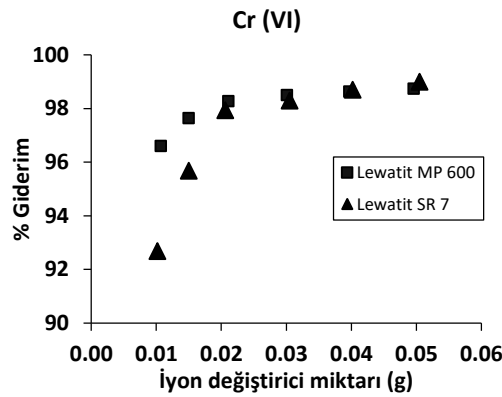


Şekil 12. Temas süresinin Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi (Giderim şartları: pH, 2,5-3; konsantrasyon, 100 ppm; iyon değiştirici miktarı, 0,05 g; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

Figure 12. Effect of contact time on removal of Cr (VI), (Sorption process; pH 2.5-3; concentration, 100 ppm; ion exchanger dose, 0.05 g; mixing speed, 325 rpm; temperature 25 ± 1 °C).

Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 ticari reçinelerinin Cr (VI) iyonları giderimine temas süresinin etkisini incelemek amacıyla farklı temas sürelerinde bir dizi iyon değişim deneyleri yapılmıştır. Şekil 12’de temas sürelerine karşı Cr (VI) giderim değişimleri gösterilmiştir. 100 ppm Cr (VI) sulu çözeltileri pH’ları 2,5-3 aralığında olacak şekilde hazırlanmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında absorbans değerleri ölçülmüştür. Cr (VI) uzaklaştırılmada kullanılan iyon değiştiricilerin, Cr (VI) tutma kapasiteleri belirli bir süre içinde bir plato değerine kadar artmış, plato değeri olan 90 dk’dan sonra zaman geçtikçe Cr (VI) tutma yavaşlayarak sabitlendiği gözlemlenmiştir. Her iki iyon değiştiricinin Cr (VI) iyonları için yapılan çalışmalarda dengeye ulaşma süresi 90 dk olarak belirlenmiştir. Şekil 12 incelendiğinde, Cr (VI)’nın giderilmesi esnasında, Cr (VI) iyonlarının reçine yüzeyini homojen bir şekilde kapladığı, reçine yüzeyinin Cr (VI) iyonları ile örtüldüğünü ve tek katmanlı olduğunu görülür.

#### d) Reçine miktarı (Resin dose)



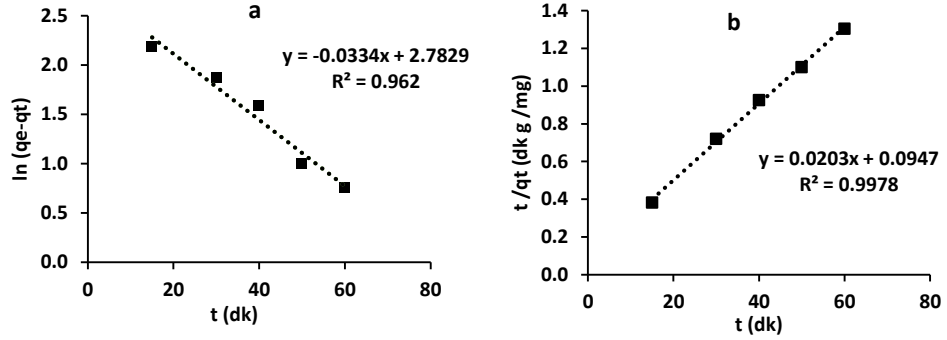
**Şekil 13.** İyon değiştirici miktarının Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi (Giderim şartları: pH, 2,5-3; konsantrasyon, 100 ppm; temas süresi, 180 dk; karıştırma hızı, 325 rpm; sıcaklık, 25 ± 1 °C).

*Figure 13.* Effect of ion exchanger dose on removal of Cr (VI), (Sorption process; pH 2.5-3; concentration, 100 ppm; contact time, 180 min.; mixing speed, 325 rpm; temperature 25 ± 1 °C).

Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 anyonik reçinelerinin farklı miktarlarının Cr (VI) giderimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, hazırlanan Cr (VI) sulu çözelti numunelerine farklı miktarlarda reçineler eklenmiştir. Dengeye ulaşım sağlandıktan sonra ölçülen absorbans değerleri sonucunda; Şekil 13’de belirtildiği üzere her iki reçine için 0,02 g reçine eklenmesi optimum giderim yüzdesine ulaşılması için yeterli olmuştur. 0,05 g’den daha fazla reçine eklenmesinin giderim üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı söylenebilir. Yapılan diğer deneylerde reçine miktarı 0,05 g alınmıştır. Bu durum reçine yüzeyinde bulunan, Cr (VI)’yı tutan aktif fonksiyonel grupların doygunluğa ulaştığını gösterir.

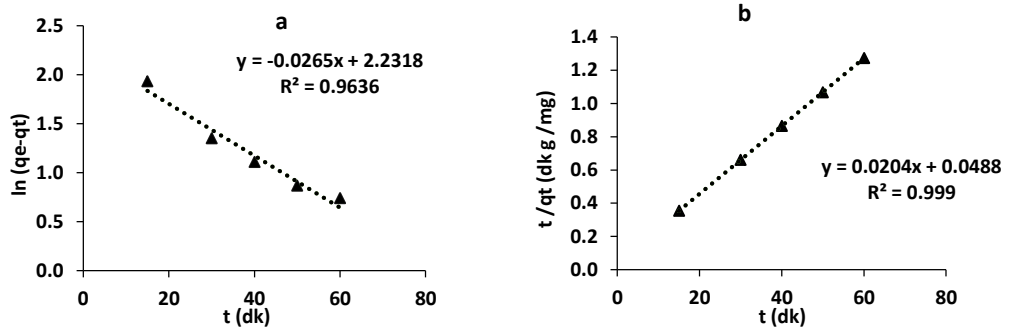
#### Adsorpsiyon Kinetiği (Adsorption Kinetics)

İyon değişim kinetiği, iyon değiştiricinin Cr (VI) tutma dinamiğinin daha iyi anlaşılması için önemlidir. Bu nedenle, kinetik parametreler, tutma sürecinin tasarımında ve modellemesinde önemli bir rol oynar ve beklenen model olarak tutma işlemi sırasında tutulan moleküllerin sayısı hakkında bazı bilgiler sağlar (Rafati ve ark., 2016). Reçinelerin Cr (VI)’yı tutma reaksiyonlarında dengeye ulaşmaya kadar geçen süre, giderim etkinliğini tanımlayan önemli karakteristik özelliklerden biridir (Gode ve Pehlivan, 2005). İyon değiştirme prosesinin mekanizmasını kontrol etmek amacıyla Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 reçinelerinin Cr (VI) giderimi için yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece reaksiyon kinetik değerlerini içeren grafikler Şekil 14 ve Şekil 15’de verilmiştir.



Şekil 14. Lewatit MP 600 reçinesi üzerine Cr (VI) adsorpsiyon sonuçları a) Yalancı-birinci-derece kinetik model b) Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli (Cr (VI) için;  $C_0=100$  mg/L, reçine miktarı: 0,05 g, pH:2,5-3).

Figure 14. Conformity of Cr (VI) removal results with Lewatit MP 600 resin to kinetic models a) Cr (VI) pseudo-first-order kinetic model b) Cr (VI) pseudo-second-order kinetic model (For Cr (VI);  $C_0=100$  mg/L, resin amount: 0,05 g, pH:2.5-3).



Şekil 15. Lewatit Sybron Ionac SR 7 reçinesi ile Cr (VI) giderimi sonuçlarının kinetik modellere uygunluğu a) Cr (VI) yalancı-birinci-derece kinetik model b) Cr (VI) yalancı-ikinci-derece kinetik model. (Cr (VI) için;  $C_0=100$  mg/L, reçine miktarı: 0,05 g, pH:2,5-3).

Figure 15. Conformity of Cr (VI) removal results with Lewatit Sybron Ionac SR 7 resin to kinetic models a) Cr (VI) pseudo-first-order kinetic model b) Cr (VI) pseudo-second-order kinetic model (For Cr (VI);  $C_0=100$  mg/L, resin amount: 0,05 g, pH:2.5-3).

Çizelge 5. Adsorpsiyon kinetik parametreleri.

Table 5. Adsorption kinetics parameters.

Anyon	$C_0$	1. Derece Kinetik				2. Derece Kinetik			
		$q_{e_{any}}$	$q_{e_{hsp}}$	$k_1$	$R^2$	$q_{e_{hsp}}$	$k_2$	$R^2$	
Cr(VI)	100	48,14	16,10	0,033	0,962	49,20	0,0043	0,998	Lewatit MP 600
Cr(VI)	100	49,22	9,31	0,027	0,964	49,00	0,0085	0,999	Lewatit SR 7

Kinetik çalışmalar için 100 ppm Cr (VI) çözeltileri hazırlandı. 0,05 g reçine eklenerek çalkalayıcıya konuldu. Belirlenen zaman aralıklarında, çözelti içerisinde kalan Cr (VI) konsantrasyon tayini yapıldı. Bunun için UV-Visible spektrofotometresi kullanıldı. Ölçümler; 375 nm dalga boyunda yapıldı.

Çizelge 5 incelendiğinde, deneysel olarak bulunan  $q_e$  değerleri ile hesaplanan  $q_e$  değerlerinin yakınlığı göz önüne alındığında, her iki iyon değiştiricinin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha uygun olduğu gözükmemektedir. Aynı zamanda korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) incelendiğinde kullanılan iyon değiştiricilerin yalancı-ikinci-derece kinetik modele daha yakın olduğu görülmektedir. Bu durum, kullanılan iyon değiştiriciler tarafından Cr (VI) iyonlarının giderildiğini ve bu, elektro-statik etkileşime bağlı olarak iyon değişimi şeklinde olan kimyasal bir aktivasyodur (Karakas, 2019). Cr (VI)'nın giderimi için yalancı-ikinci-derece kinetik modelin daha uyumlu olduğu sonucunda varılmıştır.

### Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

Adsorpsiyon izotermi, Cr (VI) giderimi tasarımında önemli faktörlerden biridir. Adsorpsiyon izotermi, teorik olarak iyon değiştirme ve Cr (VI) etkileşiminin nasıl olduğunu açıklar. Bu nedenle, iyon değiştirici kapasitesinin belirlenmesinde ve iyon değiştirici kullanımının optimize edilmesinde ana faktör olarak kabul edilir (Rafati ve ark., 2016). İzoterm verilerinin analizi, tasarım amacıyla kullanılan ve sonuçları doğru şekilde temsil eden bir denklem geliştirmek için önemlidir. Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich izotermi genellikle deneysel izotermi temsil eder (Yasmine ve ark., 2012).

Cr (VI) giderimi için farklı başlangıç konsantrasyonları alınarak kesikli kap çalışmalarında, reçinelerin Cr (VI)'yı tutma kapasiteleri hesaplanmıştır (Çizelge 6).

**Çizelge 6.** Adsorpsiyon izotermi.

*Table 6. Adsorption isotherms.*

Anyon	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			D-R İzotermi			Scatchard İzotermi			Reçine
	$q_m$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$	K	E	$R^2$	$Q_s$	$K_s$	$R^2$	
Cr (VI)	227,3	0,101	0,995	21,09	1,65	0,964	0,158	1,78	0,743	212,0	0,121	0,950	Lewatit MP 600
Cr (VI)	200,0	0,145	0,999	22,66	1,72	0,910	0,162	1,76	0,776	203,8	0,140	0,940	Lewatit SR 7

Dengeye ulaşıldığında, Lewatit MP 600 ve Lewatit SR 7 reçinesi gram miktarları için tutulan Cr (VI) ve çözelti ortamında tutunmadan kalan Cr (VI) konsantrasyonlarının Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu incelenmiştir.

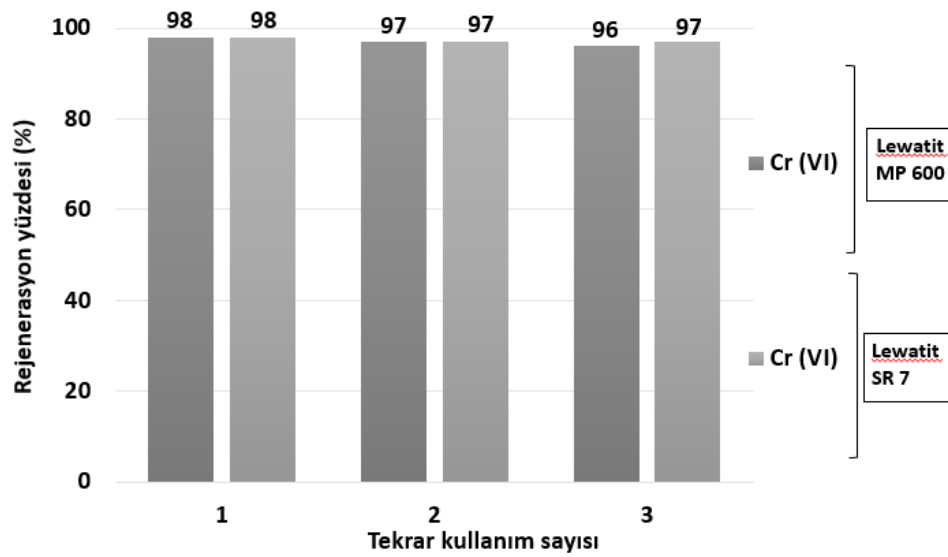
Deneysel verilerin Freundlich izotermine uygunluğunu belirlemek amacıyla Freundlich denkleminde  $K_F$  ve  $n$  değerleri hesaplanarak Çizelge 6'da verilmiştir.  $n$  değerleri Lewatit MP 600 reçinesiyle giderilen Cr (VI) için 1,65 ve Lewatit SR 7 reçinesi ile giderilen Cr (VI) için ise 1,72 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin 1-10 aralığında olması iyon değişiminin uygun olduğunu göstermektedir. Dubinin-Radushkevich izotermi için D-R denklemi kullanılarak, E ve K sabit değerleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi ( $E_{ad}$ ) değeri Lewatit MP 600 reçinesi için 1,78 kJ/mol ve Lewatit SR 7 reçinesi için 1,76 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ortalama adsorpsiyon enerjisi değerinin 8 kJ/mol'den düşük olması Cr (VI) gideriminin iyon değişimi ile gerçekleştiğini kuvvetlendirir. Scatchard izotermine uygunluğunu tespit etmek için  $Q_s$  ve  $K_s$  sabit değerleri hesaplanmıştır. Bu izotermde MP 600 iyon değiştiricisi için maksimum kapasite ( $Q_s$ ) 212,1 mg/g ve  $R^2$  değeri 0,950 bulunmuştur. SR 7 iyon değiştiricisi için  $Q_s$  değeri 203,8 mg/g ve  $R^2$  değeri 0,940 olarak bulunmuştur. Bu değerler Langmuir izotermine uygunluğunu destekler niteliktedir. Scatchard analizi adsorpsiyon prosesinin Langmuir veya Freundlich izotermine uygunluğu hakkında yorum yapabilmeyi sağlayan bir grafikdir. Scatchard analizlerinde grafiğin doğrusallığa yaklaşması Langmuir izotermine yaklaştığını gösterir. Bu durum, adsorpsiyonun tek tabakalı adsorpsiyona daha yakın olduğuna işaret eder (Parlayıcı, 2016). Kullanılan iyon değiştiriciler için hesaplanan kapasite verilerine ve korelasyon katsayılarına bakıldığında Langmuir izotermine diğer izotermelere göre daha uygun olduğu görülmektedir. Langmuir izotermine göre Lewatit MP 600 iyon değiştiricisi için 227,3 mg/g ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 iyon değiştiricisi için ise 200,0 mg/g Cr (VI) giderim kapasitesi hesaplanmıştır.

Langmuir izotermine uygun olması; iyon değiştirici yüzeyinin kapasite bakımından homojen ve yüzey üzerinde aktif merkezler bulunduğunu gösterir. Her bir aktif merkeze bir anyonik grup bağlanır. Bu anyonik moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur ve enerjileri tüm merkezlerde aynıdır (Tahir ve ark., 2016). Bu nedenle kullanılan iyon değiştirici mükemmel düz ve homojen bir yüzeye sahip olarak kabul edilir. Tutulan moleküllerinin oluşturdukları tabaka adsorban yüzeyinde tek tabaka halinde ve hareketsizdir.



### Reçine Rejenerasyonu (Resin Regeneration)

Reçinelerin yeniden kullanılabilirliğini araştırmak için desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Belirli bir çözünen madde için (kromat anyonu) adsorpsiyon aşamasının sonunda, çözelti ortamından ayrılan reçine numunesi ultra saf su ile birkaç kere yıkanmıştır. Reçineler, desorpsiyon çalışması için 1 mol/L NaOH çözeltisi ile bir gün boyunca muamele edilmiştir. Çözeltiler süzülerek, reçineler bazik çözeltiden ayrılmıştır. Daha sonra reçineler ultra saf su ile yıkanmıştır. Kurutulan reçineler iyon değişimi işlemi için başlangıç materyali olarak yeniden kullanılmıştır. Şekil 16'da reçineler için yüzde Cr (VI) giderimleri verilmiştir. Reçinelerin üç kez rejenerasyonu sonunda giderim çok az değişmiş olup reçinelerin tekrar kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 16. Reçine rejenerasyonu.

Figure 16. Resin regeneration.

### SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 iyon değiştiricileri kullanılarak Cr (VI)'nın sulu çözeltilerden giderimi tamamlanmıştır. Bu reçineler, Cr (VI)'nın sudan uzaklaştırılması için ideal bir tutucudur. Denge çalışmalarında temas süresi, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, pH ve reçine miktarı gibi belirli deneysel parametreler denenmiştir. Cr (VI) sulu çözeltisi için optimum pH 2-5 aralığı belirlenmiştir. İyon değişim çalışmalarında kullanılan iyon değiştirici miktarları her iki reçine için 0,05 g olarak belirlenmiştir. Dengeye ulaşma süresi 90 dk olarak belirlenmiştir. Kısa sürede dengeye ulaşılarak hızlı krom giderimi, reçinelerin Cr (VI)'yı tutma etkinliğinin yüksek olduğunu göstermiştir. Cr (VI) giderim miktarının bulunması, diğer bir ifade ile reçinelerin kapasite tayini, Cr (VI) konsantrasyonları değiştirilerek çizilen adsorpsiyon izotermine, izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich, D-R, Scatchard) uygulanarak yapılmıştır. Her iki reçine için de Langmuir izoterm modelinin Cr (VI) giderimi için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bu izoterm göre, Lewatit MP 600 ve Lewatit Sybron Ionac SR 7 iyon değiştiricilerinin maksimum Cr (VI) tutma kapasitesi, sırası ile 227,3 mg/g ve 200,0 mg/g olarak bulunmuştur. Her iki reçine için yalancı-ikinci-derece kinetik model daha uygun olmuştur. Sonuç olarak, yapılan deneylerden bu iyon değiştirici reçinelerinin atık sudan Cr (VI)'nın uzaklaştırılması için dikkate değer reçineler olduğu görülür ve arıtma tesislerinde kullanılması önerilir.

**TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)**

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından 211016001 nolu proje ile desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Adam, M. R., Salleh, N. M., Othman, M. H. D., Matsuura, T., Ali, M. H., Puteh, M. H., Ismail, A., Rahman, M. A. ve Jaafar, J., 2018, The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane, *Journal of environmental management*, 224, 252-262.
- Ali, S. W., Mirza, M. L. ve Bhatti, T. M., 2015, Removal of Cr (VI) using iron nanoparticles supported on porous cation-exchange resin, *Hydrometallurgy*, 157, 82-89.
- Ashbolt, N. J., 2004, Microbial contamination of drinking water and disease outcomes in developing regions, *Toxicology*, 198(1-3), 229-238.
- Balan, C., Volf, I. ve Bilba, D., 2013, Chromium (VI) removal from aqueous solutions by purolite base anion-exchange resins with gel structure, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ*, 19 (4), 615-628.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I. ve Reynel-Ávila, H. E., 2017, Adsorption processes for water treatment and purification, Springer, p.
- Deler, Ö., 2011, *Perlit Kullanılarak Pentakloranitrobenzen Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Economou-Eliopoulos, M., Antivachi, D., Vasilatos, C. ve Megremi, I., 2012, Evaluation of the Cr (VI) and other toxic element contamination and their potential sources: The case of the Thiva basin (Greece), *Geoscience Frontiers*, 3 (4), 523-539.
- Gandhi, M. R., Viswanathan, N. ve Meenakshi, S., 2010, Adsorption mechanism of hexavalent chromium removal using Amberlite IRA 743 resin, *Ion Exchange Letters*, 3, 25-35.
- Gode, F. ve Pehlivan, E., 2005, Removal of Cr (VI) from aqueous solution by two Lewatit- anion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, B119, 175-182.
- Kahraman T. H. ve Pehlivan E., 2019, Evaluation of anion-exchange resins on the removal of Cr(VI) polluted water: batch ion-exchange modeling, *Arabian Journal of Geosciences*, 12:532.
- Karakaş, M., 2019, *Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi İle Cr (VI) Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Karakurt, S., 2019, Removal of Carcinogenic Arsenic from Drinking Water By the Application of Ion Exchange Resins, *Oncogen Journal*, 2 (1), 5.
- Mohan, D., Rajput, S., Singh, V. K., Steele, P. H. ve Pittman Jr, C. U., 2011, Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 188 (1-3), 319-333.
- Ngah, W. W., & Fatinathan, S. (2008). Adsorption of Cu (II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. *Chemical Engineering Journal*, 143(1-3), 62-72.
- Parlayıcı, Ş., 2016, *Bazı Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanılacak Yeni Tabii ve Sentetik Kompozit Adsorbanların Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Parlayıcı, Ş. ve Pehlivan E., 2017, Adsorption of Cr(VI) from the aqueous solution by apricot stones activated carbon, *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering*, VOL. 101 20.
- Parlayıcı, Ş. ve Pehlivan, E., 2020, Biosorption of methylene blue and malachite green on biodegradable magnetic Cortaderia seloana flower spikes: modeling and equilibrium study, *International Journal of Phytoremediation*, 1-15.
- Pradhan, D., Sukla, L. B., Sawyer, M. ve Rahman, P. K., 2017, Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1-20.

- Rafati, L., Ehrampoush, M. H., Rafati, A. A., Mokhtari, M. ve Mahvi, A. H., 2016, Modeling of adsorption kinetic and equilibrium isotherms of naproxen onto functionalized nano-clay composite adsorbent, *Journal of Molecular Liquids*, 224, 832-841.
- Rashid, J., Barakat, M. ve Alghamdi, M., 2014b, Adsorption of chromium (VI) from wastewater by anion exchange Resin, *J. of Advanced Catalysis Science and Technology*, 1 (2), 26-34.
- Suganya, S., 2018, Influence of ultrasonic waves on preparation of active carbon from coffee waste for the reclamation of effluents containing Cr (VI) ions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 418-430.
- Tahir, M. A., Bhatti, H. N. ve Iqbal, M., 2016, Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2), 2431-2439.
- Treybal, R. E., 1980, Mass transfer operations, *New York*, 466.
- Vedula, S. S., & Yadav, G. D., 2021, Wastewater treatment containing methylene blue dye as pollutant using adsorption by chitosan lignin membrane: Development of membrane, characterization and kinetics of adsorption. *Journal of the Indian Chemical Society*, 100263.
- Yasmine, A. O., Malika, C., Abdeltif, A. ve Aicha, B., 2012, Sorption of hexavalent chromium metal onto Amberlite IRA 410–equilibrium isotherms and kinetic studies, *Desalination and Water Treatment*, 38 (Desalination and Water Treatment, 38 (1-3), 409-415.
- Wawrzkiwicz M., Hubicki Z. and Polska-Adach E., 2018, Strongly basic anion exchanger Lewatit MonoPlus SR-7 for acid, reactive, and direct dyes removal from wastewaters, *Separation Science and Technology*, 53 (7), 1065-1075.



## TAM SAYILI VE SÜREKLİ OPTİMİZASYON PROBLEMİ İLE REAKSİYON AĞ MODELLERİNİN KÜÇÜLTÜLMESİ

<sup>1</sup>Emrullah ERTÜRK , <sup>2</sup>Erdal AYDIN , <sup>3</sup>Hasan ŞILDIR 

<sup>1</sup>Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, TÜRKİYE  
<sup>2</sup>Koç Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Biyoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE  
<sup>3</sup>Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, TÜRKİYE  
<sup>1</sup>e.erturk@gtu.edu.tr, <sup>2</sup>eyadin@ku.edu.tr, <sup>3</sup>hasansildir@gtu.edu.tr

Geliş/Received: 12.07.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 09.12.2021)

**ÖZ:** Bu çalışmada, reaksiyon ağı küçültmesi için tam sayılı ve kesikli bir optimizasyon (MINLP) problemi formüle edilmiştir. Bu problem, tahmin hatasını enküçüklemek için geleneksel sürekli değişkenlere ek olarak reaksiyon hız sabitlerinin mevcudiyeti için iki değerli değişkenler tanımlamaktadır. Bu iki değerli değişkenler bağlantı kısıtı ile uygulanmaktadır. Başlangıç koşulları ve çalışma koşullarının model küçültmeye olan etkisi araştırılmıştır. Bu bağlamda, ticari ve ücretsiz çözücü programların hesaplama süreleri ve sonuçları karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. Önerilen yöntem literatürde bulunan deneysel olarak türetilmiş reaksiyon ağına uygulanmıştır. Farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonlarında kayda değer ağ küçültülmesi sağlanmıştır. Küçültülmüş model önemli ölçüde az reaksiyon ve parametre sayısı ile tatmin edici kestirim doğruluğu sunmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Tam Sayılı ve Kesikli Optimizasyon, Reaksiyon Ağı Küçültme, Veri Odaklı Modelleme

### Reaction Network Reduction with Mixed-Integer Nonlinear Programming

**ABSTRACT:** In this study, a Mixed-Integer Nonlinear programming (MINLP) problem is formulated for reaction network model reduction. The MINLP problem introduces binary variables for the existence of rate constants in addition to traditional continuous variables to minimize the prediction error. Such binary variables are implemented through linking constraints. Both the impact of initial conditions and operating conditions are investigated on the model reduction. Commercial and free solver comparisons are also provided in terms of computational time and results. The methodology is implemented on an experimentally-derived reaction pathway from the literature. A significant network reduction is achieved under different operating temperatures and initial conditions. The reduced model provides a satisfactory prediction accuracy with significantly low number of reactions and parameters.

**Keywords:** Integer and Discrete Optimization, Reaction Network Reduction, Data-Driven Modeling

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kimyasal üretim süreçleri diferansiyel ve cebirsel eşitlikler ile ifade edilir. Bu denklem tipleri, içerdiği fiziksel gerçeklik bakımından birincil prensip, ampirik ve hibrit modeller olarak sınıflandırılabilir. Birincil prensip modelleri teorik olarak temel düzeydeki süreci yöneten etkileri açıkça içermesi bakımından geniş bir operasyon penceresinde güvenilir tahminler vermektedir. Diğer taraftan, bu denklem takımlarının oluşturulması için gerekli olan teorik bilgi ve deneysel verinin karmaşıklığı, bu yöntem kullanılarak modellerin elde edilmesinin önündeki en büyük engeldir. Ayrıca, çoğu zaman içerdikleri parametrelerinin tespit edilmesi ve denklemlerin çözülmesi hesapsal olarak zordur. Alternatif olarak, deneysel gözlemlerle elde edilen veriler gerçekleşen olayları temel alan ve doğrudan verilere dayalı

ampirik modeller süreci bir kara kutu gibi değerlendirip girdiler ve çıktılar arasında ilişkiler kurar. Özellikle, gelişmiş sensör ve hesapsal yeteneklerin sayesinde çok sayıda uygulama bu alanda hayata geçirilmiştir. Bununla birlikte, bu yaklaşım elde edilen verilere fazla bağımlı olması ve temel düzeyde fiziksel gerçeklik içermemesi sebebiyle harici operasyon koşullarında beklenen performansı gösterememektedir. Ek olarak, çok sayıda parametrenin tanımlandığı ampirik modellerde hem öğrenme hem de test bölgesinde kayda değer tahmin hataları elde edilebilmektedir. Hem birincil prensip modellerin hem de ampirik modellerin faydalarının entegre edildiği hibrit modeller ise daha güvenilir ve pratik olarak geliştirilmesi daha mümkün yaklaşımlar sunabilmektedir.

Reaksiyon süreçlerini tanımlayan durum değişkenlerinin yanında, fiziksel etkileşimleri ifade eden parametrelerin çokluğu, doğru ve güvenilir modellerin elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Denklemlerde tanımlanan çok sayıdaki parametreler modelin oluşturulamamasına veya gereğinden fazla kompleks olmasına sebep olur (Gábor ve Banga, 2015). Hesapsal yükü ilgili sorunlara ek olarak, aşırı uydurma sebebiyle, parametre ve girdi koşullarındaki küçük değişiklikler sonucunda bile büyük tahmin değişiklikleri gözlenebilmektedir. Ayrıca bu sonuçlar teorik olarak mümkün olmayan çıktılar da içerebilir.

Çıkarımı kritik olan önemli alanlardan biri reaksiyon ağı modelleridir. Reaksiyon ağı modellerinin kompleks yapısı araştırma çalışmalarını daha küçük fakat benzer tahmin performansına sahip modeller geliştirmeye yöneltmiştir. Bu modellerin doğası gereği birden fazla parametre setleri içermeleri ve konveks olmayan yapıları matematiksel zorluklar oluşturmaktadır (Craciun ve Pantea, 2008). Bu sebeple, genel olarak daha az parametrelili ve süreç davranışını tahmin eden modellerin çıkarımı daha gürbüz tahminlerin elde edilmesinde büyük önem taşımaktadır.

Reaksiyon süreç modellerinin çıkarımı, sadeleştirilmesi ve küçültülmesinde farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Model sadeleştirilmesinde parametre ve değişkenler atılmadan matematiksel düzenlemelerle iyileştirme uygulanmaktadır. Denklemler üzerinde ölçeklendirme düzenlemesi yapılarak değişkenler birimsizleştirilmekte ve matematiksel olarak daha sade model eşitlikleri elde edilmektedir (Krantz, 2007). Model bozunumu yönteminde parçalar halinde incelenebilen alt model grupları oluşturulmaktadır. Bu yaklaşımda model denklemlerinde değişikliğe gidilmeden tek seferde hesaplanması gereken eşitlik sayısı azaltılmaktadır. Gruplama yönteminde yüksek boyutlu bir değişken vektörü daha küçük boyutlara sahip temsili bir vektör ile ifade edilerek küçültülmüş model (KM) elde edilmektedir (Okino ve Mavrovouniotis, 1998). Zaman ölçeklerinden yararlanım metodunda dinamik sistem farklı zaman aralıklarında incelenerek hızlı-yavaş tepkili terimleri tespit etmeyi amaçlamaktadır. Bu ayırmadan faydalanarak hızlı cevaplı değişkenler kararlı hale ulaştığı varsayımı yapılabilmektedir. Aynı şekilde yavaş tepkili terimler ise sabit kabul edilerek model küçültülmesi sağlanabilmektedir. Parametrelerin sistem cevabına olan etkilerini inceleyen tekil değer ayrışması (TDA) analizi kullanılarak etkisi az olan parametrelerin atılması yoluyla da kompleks modeller küçültülebilmektedir. Atılması planlanan parametreler modelin hassasiyet hedeflerine göre belirlenmektedir. Bir diğer küçültme yöntemi ise optimizasyon yaklaşımıyla küçültmedir. Optimizasyon probleminde küçültülmek istenen model parametre ve değişkenlerine iki değerli değişkenler atanarak deneysel ölçümlerle modelin ürettiği değerler arasındaki farkı enküçükleme amaçlanmaktadır (Snowden ve diğ., 2017). Makine öğrenmesi ve yapay sinir ağları kimyasal süreçlerde meydana gelen değişimleri tahmin eden matematiksel modeller oluşturabilmektedir. Çok karmaşık reaksiyon ağları bu yöntemle daha küçük denklem takımlarıyla ifade edilebilmektedir (Lee ve diğ., 2018; Zander ve diğ., 1999).

Bu çalışmada tam sayılı ve sürekli optimizasyon problemi (MINLP) kullanılarak model küçültme yapılmıştır. MINLP'de alışlagelmiş hız sabitlerine ek olarak onların varlıklarını/yokluklarını tarif eden ikili değişkenler tanımlanmıştır. Bu ikili değişkenler bağlayıcı kısıtlar olarak MINLP denklemlerinde yer alarak, sadece var olarak hesaplanan hız sabitlerinin değerlerinin sıfırdan farklı olmasını mümkün kılmaktadır. MINLP formülü ile ilgili detaylar sonraki bölümde verilmiştir. Söz konusu teorik yaklaşım deneysel olarak elde edilmiş karışık bir kimyasal ağ üzerinde uygulanmıştır. Farklı sıcaklık ve başlangıç koşullarında yöntem sonucu elde edilen küçültülmüş modelin tahmin performansı ve oluşan model yapıları vaka çalışması bölümünde aktarılmıştır. Son bölüm ise değerlendirmeyi içermektedir.

## YÖNTEM (METHOD)

Dinamik modeller matematiksel olarak diferansiyel ve cebirsel denklem takımlarıyla ifade edilirler ve reaksiyon modellemesinde sıklıkla kullanılır. Tipik bir denklem:

$$\begin{aligned}\frac{dx(t, \theta)}{dt} &= f(t, x(t, \theta), \theta) \\ y(x, \theta) &= g(x(t, \theta), \theta) \\ x(t_0) &= x_0\end{aligned}\quad (1)$$

burada  $x \in R^{N_x}$  durum değişkeni vektörüdür ve reaksiyon süreçlerinde genellikle kimyasalların konsantrasyonudur;  $f: R^{1 \times N_x \times N_\theta} \rightarrow R^{N_x}$  fonksiyonu reaksiyon hızlarını ifade etmektedir;  $N_\theta$  elemana sahip  $\theta$  parametre vektörüdür;  $g: R^{N_x \times N_\theta} \rightarrow R^{N_y}$  fonksiyonu sistemin gözlemlenebilir, ölçülebilir durum değişkenlerini ifade eden cebirsel denklemlerdir. Başlangıç zamanı  $t_0$  ve başlangıç koşulu  $x(t_0) = x_0$  olarak verilmiştir.

Alışlagelmiş veri bazlı modelleme yöntemlerinde doğrusal olmayan optimizasyon problemi (NLP) model parametrelerini karar değişkeni olarak alarak model tahmini ile ölçümler arasındaki farkı azaltmaya çalışır. Bu yöntemlerde tüm karar değişkenleri ve onlarla ilgili alt/üst limitler sürekli değişkenlerden oluştuğu için ağ yapısında bir değişiklikten ziyade, var olan ağ yapısına uygun parametreleri bulmayı hedeflemektedir. Bunun aksine, modeldeki terimlerin varlığını/yokluğunu tarif etmek için ikili değişkenlere de ihtiyaç vardır ve sonuçta tam sayılı ve sürekli optimizasyon problemi (MINLP) elde edilir:

$$\begin{aligned}\text{enküçükle} \quad & r(c, y) \\ & \text{öyle ki} \\ & h(c, y) = 0 \\ & g(c, y) \leq 0 \\ & c \in C \subseteq \mathfrak{R}^N \\ & y \in Z\end{aligned}\quad (2)$$

İki numaralı problemde verilen  $r$  amaç fonksiyonudur ve genel olarak maliyet, kar, ürün miktarı, tahmin hatası gibi proses çıktıları eniyelenir;  $c$  sürekli değişken vektörüdür;  $y$  ise tam sayıdır;  $h$  fonksiyonu eşitlik kısıttır, kütle ve enerji dengeleri için tanımlanmaktadır.  $g$  ise eşitsizlik kısıttır, çevre kısıtları, gerekli saflık miktarı gibi uyulması gereken koşullar için kullanılır (Floudas, 1995).

MINLP problemleri kimya mühendisliğinde ekipman ve proses tasarımı, üretim planlaması ve birçok alanda kullanılmaktadır (Edgar ve diğ., 2001). Model küçültme çalışmasında  $c$  değişken vektörü parametreler için kullanılırken,  $y$  tam sayı vektörü iki değerli değişkenlerden oluşmaktadır ve ağdaki reaksiyonların varlığını/yokluğunu tarif etmektedir. Bu iki değerli değişkenler bağlantı/bağlayıcı kısıtı tanımlanarak modelde bulunması gereken reaksiyonların tespiti için kullanılmaktadır.

Model küçültme için kullanılan MINLP problemi Denklem 3'te görülmektedir:

$$\begin{aligned}
& \text{enküçükle} \\
& \quad \substack{k,b \\ \text{öyle ki}} \quad \sum \|x - \hat{x}\| \\
& \quad \frac{d\hat{x}}{dt} = f(x, k, t) \\
& \quad \hat{x}(t_0) = x_0 \\
& \quad k_i - k_i b_i = 0, i = 1, \dots, 12 \\
& \quad \sum_{i=1}^{12} b_i = \mu \\
& \quad 0 \leq k_i \leq 1, i = 1, \dots, 12 \\
& \quad b \in \{0,1\}
\end{aligned} \tag{3}$$

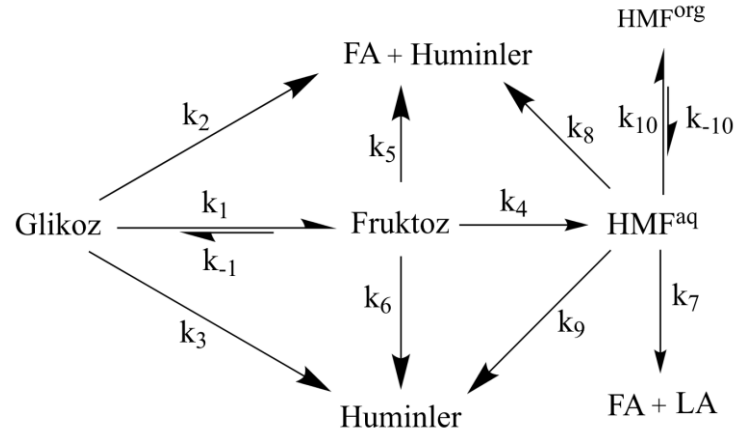
$\hat{x}$  küçültülmüş modelin tahminlerini;  $x$  ise ölçümleri ifade etmektedir, küçültülmüş modelin ölçülmüş veriler ile olan farkı hedef fonksiyonunda tanımlanmıştır.  $k$  reaksiyon hız sabiti vektörüdür,  $x(t_0) = x_0$  eşitliği durum değişkenlerinin başlangıç koşullarını tanımlamaktadır.  $b$  ikili değişkeni ifade eder, tüm reaksiyonlar için tanımlanmıştır ve doğrudan modelin içerisine eklenmemiştir. Bağlayıcı eşitlik kısıt olarak denklemlere eklenmiştir. Bu kısıt reaksiyonun tanımlanmadığı durumda ilgili hız sabitinin sıfır olmasını sağlamaktadır. Bu şekilde daha dar bir aralıkta çalışan çözücü için hesapsal olarak bir üstünlük elde etmesi sağlanmıştır.  $\mu$  ise küçültülmüş modelde istenen toplam hız sabiti sayısını içermektedir.

Bu çalışmada literatürden alınan model küçültüldüğü için deneysel veriler elimizde bulunmamaktadır. Bu nedenle sentetik olarak oluşturulan veriler ile Denklem 3'te tanımlanmış MINLP problemi kullanılarak karmaşık olan reaksiyon ağ modellerinin küçültülmüş halleri farklı sıcaklıklar ve başlangıç konsantrasyonları için hesaplanmıştır. Ek olarak, MINLP problem çözümünde kullanılan farklı çözücü programların performansları değerlendirilmiştir. MINLP problemleri Pyomo kütüphanesi (Hart ve diğ., 2012) arayüzü ile programlanmış DICOPT ve BONMIN kullanılarak çözülmüştür.

## VAKA ÇALIŞMASI (CASE STUDY)

### Küçültülmüş Model (KM) Hesaplamalarında Kullanılan Referans Model (Reference Model Used for Reduced Model (RM) Calculations)

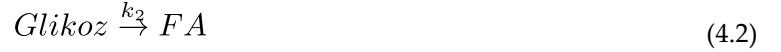
5-hidroksimetilfurfural (HMF) sentez reaksiyon ağ modeli bu çalışmada temel model olarak kullanılmıştır. İlgili çalışmada potansiyel platform kimyasalı olarak kullanılacak HMF'nin NaCl-H<sub>2</sub>O/THF iki fazlı ortamında yenilenebilir bir kaynak olan glikozdan sentezi araştırılmış ve oluşturulan kompleks ağdaki reaksiyon hız sabitleri farklı sıcaklıklar için deneysel olarak tespit edilmiştir ve çok sayıda parametre içeren kapsamlı bir reaksiyon ağı önerilmiştir. İlgili reaksiyon ağı Şekil 1'de gösterilmiştir (Tang ve diğ., 2017):



Şekil 1. NaCl-H<sub>2</sub>O/THF ortamında AlCl<sub>3</sub> katalizörüyle glikozdan HMF sentez reaksiyon ağı.

Figure 1. AlCl<sub>3</sub> catalysed HMF synthesis reaction network from glucose in NaCl-H<sub>2</sub>O/THF medium

Bu ağda, izomerizasyon reaksiyonuyla glikozdan fruktoz oluşmakta ve dehidrasyon sonrasında HMF elde edilmektedir.  $k_1$  ve  $k_{-1}$  tersinir izomerizasyon reaksiyonu hız sabitleridir.  $k_4$  dehidrasyon reaksiyonunun hız sabitidir. Glikozun bozunması sonucunda sırasıyla Formik Asit (FA) ve humin gibi yan ürünlerin oluşum reaksiyon hız sabitleri  $k_2$  ve  $k_3$ 'tür. Fruktoz,  $k_5$  reaksiyon hızı ile FA'ya ve  $k_6$  ile Humin yan ürünlerine bozunmaktadır. İki fazlı ortamda gerçekleşen reaksiyonda  $k_{10}$  ve  $k_{-10}$  HMF'nin kütle transfer hızıdır. HMF'nin rehidrasyonu ile Levülinik Asit (LA) ve FA sentez reaksiyon hızı  $k_7$ 'dir. Şekil 1'de makalede önerilen reaksiyon ağı ve Denklem 4'te reaksiyonlar verilmiştir (Tang ve diğ., 2017):



Tang ve diğ. (2017), önerdikleri reaksiyon ağı modeli için deneylerini 403K, 413K, 423K ve 433K olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. Bu sıcaklıklar da  $k_{10}$  ve  $k_{-10}$  dışındaki hız sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Ek olarak,  $k_{10}, k_{-10} \gg k_{i=-1\dots 9}$  ve  $\frac{k_{10}}{k_{-10}} \approx K_{eq} = 3,51$  olarak bildirilmiştir. Bu nedenle  $k_{10} = 3,51 \times k_{-10}$  ve  $k_{-10} = k_4 \times 10$  olarak hesaplanmış, bu hız sabitleri Çizelge 1'de verilmiştir.



**Çizelge 1.** Önerilen hız sabitleri (Tang ve diğ., 2017)*Table 1. Proposed rate constants*

Hız Sabiti ( $\times 10^{-5}$ dak $^{-1}$ )	Sıcaklık (K)			
	403	413	423	433
$k_{-1}$	16.000	23.000	35.000	65.000
$k_1$	23.000	52.000	89.000	172.000
$k_2$	14.000	29.000	49.000	92.000
$k_3$	0.009	0.030	2.000	3.000
$k_4$	34.000	101.000	202.000	465.000
$k_5$	25.000	39.000	71.000	112.000
$k_6$	14.000	25.000	29.000	56.000
$k_7$	0.300	0.700	1.000	2.000
$k_8$	3.000	6.000	10.000	17.000
$k_9$	0.001	0.010	0.400	2.000
$k_{10}$	1193.400	3545.100	7090.000	16321.500
$k_{-10}$	340.000	1010.000	2020.000	4650.000

Önerilen ağ ve belirlenen hız sabitleri kullanılarak önerilen modelin eşitlikleri Denklem 5'te verilmiştir:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_{-1}x_2 - (k_1 + k_2 + k_3)x_1 \quad (5.1)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_1x_1 - (k_{-1} + k_4 + k_5 + k_6)x_2 \quad (5.2)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_4x_2 + k_{-10}x_4 - (k_7 + k_8 + k_9 + k_{10})x_3 \quad (5.3)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = k_4x_3 - k_{-10}x_4 \quad (5.4)$$

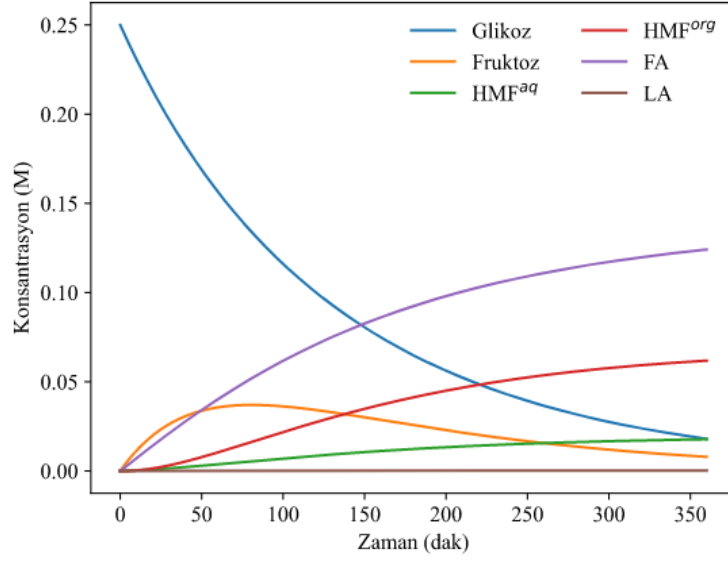
$$\frac{dx_5}{dt} = k_2x_1 + k_5x_2 + (k_7 + k_8)x_3 \quad (5.5)$$

$$\frac{dx_6}{dt} = k_7x_3 \quad (5.6)$$

Denklem 5'te  $x_1$ : Glikoz,  $x_2$ : Fruktoz,  $x_3$ : HMF<sup>aq</sup>,  $x_4$ : HMF<sup>org</sup>,  $x_5$ : FA ve  $x_6$ : LA'dır. Hümin bir polimer grubunu ifade etmektedir ve kaynak çalışmada matematiksel olarak ifade edilmemiştir.

Dinamik modellerin oluşturulabilmesi ve doğrulanabilmesi için bileşenlerin konsantrasyon değerlerinin zamana göre ölçülmesi gerekmektedir. Bu çalışmada Denklem 4 referans alınmıştır ve bu denklemin çözümü ile elde edilen sentetik veriler deneysel ölçüm yerine kullanılmıştır. Bu doğrultuda, çeşitli başlangıç koşulları (BK) ve sıcaklıklarda 360 dakikalık simülasyonlar yapılmıştır. Simülasyonların belli noktalarındaki çözüm değerleri optimizasyon probleminde sentetik olarak yaratılmış ölçüm noktası kullanılmıştır.

Tang ve diğ. (2017), çalışmalarında başlangıçta sadece 0.25M glikozun olduğu senaryoyu incelemişlerdir. Raporlanan hız sabitleri ve 413K'deki konsantrasyon profili Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. 413K'de Denklem 4'ün çözümü

Figure 2. Solution of Equation 4 at 413K

Denklem 4'ün karışık ve yüksek etkileşimli yapısı sebebiyle doğru çıkarımı için çok sayıda veri gerekmektedir. Ek olarak, bu verilerin toplandığı deneysel koşulların ağ yapısının şekillenmesinde önemli etkisi mevcuttur. Teorik olarak, özellikle doğrusal olmayan modellerde, parametre duyarlılıkları lokal davranış gösterebilir. Diğer bir deyişle, çalışma bölgeleri parametrelerin farklı hassaslık etkisi göstermesine sebep olabilir. Dolayısıyla, duyarlılığın düşük olduğu bölgelerde ya da koşullarda toplanan verilerde istatistiksel olarak az katkı sağlayan terimlerin tespit edilmesi mümkündür. Bu sebeple farklı çalışma koşullarını yansıtan sıcaklık ve başlangıç koşullarının ağ çıkarımına etkisi incelenmiştir. Ek olarak, söz konusu optimizasyon problemi hesapsal olarak da karışık ve farklı çözümlerin etkisi incelenmiştir.

#### Farklı Sıcaklıklarda KM Elde Edilmesi (RM at Different Temperatures)

Endotermik reaksiyonlarda sıcaklıkla doğru orantılı olarak birim zamanda tepkimeye giren madde miktarı artmaktadır (Fogler, 2016). Tang ve diğ. (2017), 4 farklı sıcaklıkta yaptığı çalışma ile glikozdan HMF sentezinin sıcaklık artışıyla hızlandığı görülmüştür. Artan dönüşüm hızı sonucunda süreç daha kısa sürede kararlı hale ulaşmaktadır.

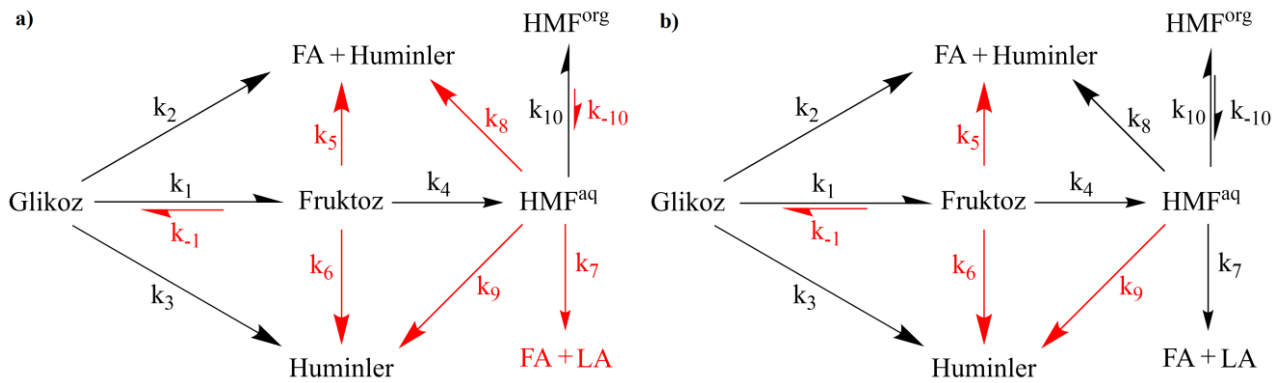
4 farklı sıcaklıkta ve başlangıçta sadece 0.25M glikoz ile elde edilen sentetik veriler kullanılarak KM'ler elde edilmiştir. 403K, 413K ve 423K için KM'ler 5 reaksiyon (KM5R) içermektedir. 433K sıcaklıktaki KM 8 reaksiyon (KM8R) içermektedir. Çizelge 2'de bu modellerin yeni hız sabitleri verilmiştir.

**Çizelge 2.** Farklı sıcaklıklarda elde edilen KM parametreleri

Table 2. Reduced Model (RM) parameters at different temperatures

Reaksiyon Hız Sabiti ( $\times 10^{-5} \text{ dak}^{-1}$ )	Sıcaklık (K)			
	403	413	423	433
$k_{-1}$	0.00	0.00	0.00	0.00
$k_1$	13.89	30.04	47.68	129.07
$k_2$	18.28	38.64	68.31	113.08
$k_3$	2.07	7.44	16.80	18.53
$k_4$	40.73	103.36	189.69	538.96
$k_5$	0.00	0.00	0.00	0.00
$k_6$	0.00	0.00	0.00	0.00
$k_7$	0.00	0.00	0.00	1.87
$k_8$	0.00	0.00	0.00	34.93
$k_9$	0.00	0.00	0.00	0.00
$k_{10}$	165.69	192.86	303.35	1000.00
$k_{-10}$	0.00	0.00	0.00	264.77

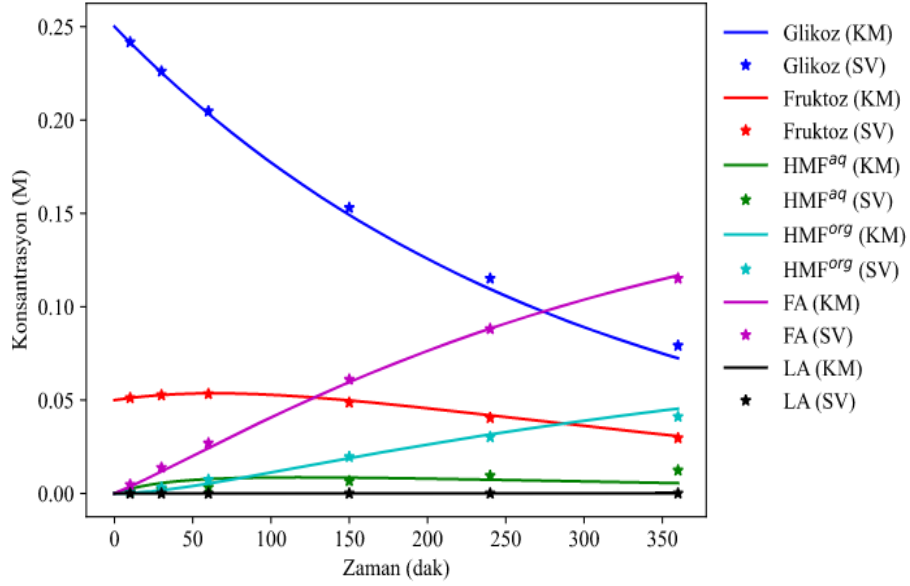
403, 413 ve 423K'de MINLP çözümü aynı reaksiyon sabitlerini KM'ye dahil etmiştir. Bu da farklı sıcaklıklarda aynı reaksiyon modelinin süreci başarılı bir şekilde tarif edebileceğini ve reaksiyon mekanizmasının kayda değer şekilde değişmediğinin göstergesidir. Daha yüksek sıcaklık (433K) için ise sekiz reaksiyonlu küçültülmüş modelin (KM8R) belirlenmesi istenmiştir ve KMR8'in KM5R'deki reaksiyonların tamamını içerdiği tespit edilmiştir. Şekil 3'te KM5R ve KM8R'nin ağ yapısı gösterilmiştir. MINLP tarafından dahil edilmeyen reaksiyonlar kırmızı ile gösterilmiştir.



**Şekil 3.** KM ağ çizimleri a) 403K, 413K ve 423K için elde edilen KM5R ağı, b) 433K için elde edilen KM8R ağı

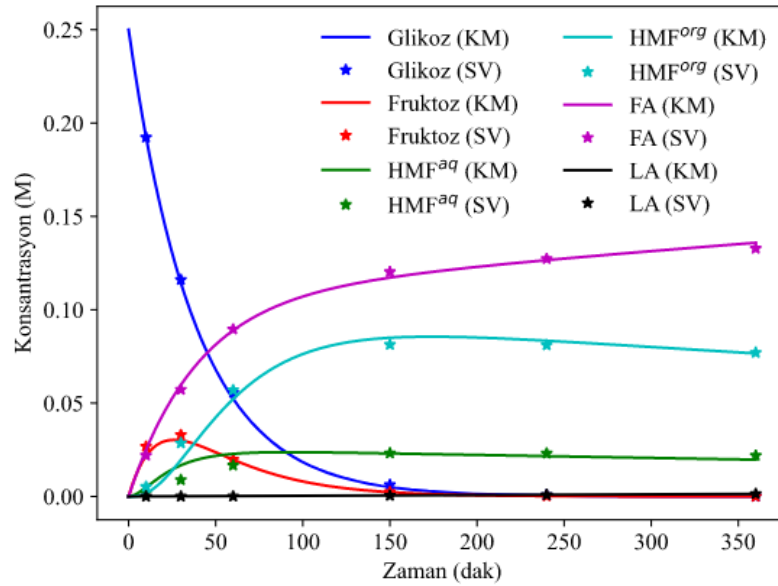
Figure 3. RM networks a) RM5R network generated for 403K, 413K and 423K b) RM8R network generated for 433K

MINLP problemi yöntemiyle elde edilen reaksiyon ağ modellerinin, bütün reaksiyonları içeren model ile elde edilen sentez verilerini tahmin etme performansını incelemek için, hesaplanan yeni parametreler ve aynı başlangıç konsantrasyonu ile Denklem 5 çözülmüştür. Şekil 4'te 403K için sentez verileri (SV) yıldız ile; küçültülmüş model (KM) konsantrasyon profili eğri olarak gösterilmiştir.



Şekil 4. 403K’de MINLP problemiyle elde edilen KM5R ağının sentetik verileri (SV) tahmin performansı  
 Figure 4. Synthetic data prediction performance of RM5R reduced with MINLP at 403K

Şekil 5’de 433K için KM8R ağının konsantrasyon profili çizilmiştir.



Şekil 5. 433K’de MINLP problemiyle elde edilen KM8R ağının sentetik verileri (SV) tahmin performansı  
 Figure 5. Synthetic data prediction performance of RM8R reduced with MINLP at 433K

Şekil 4 ve 5’te kayda değer ölçüde küçültülmüş modellerin SV’yi kabul edilebilir bir hata ile tahmin ettiği gözlenmiştir.

#### BK’nın KM’ye Etkisi (Effect of Initial Conditions to RM)

Farklı başlangıç konsantrasyonları bileşiklerin dinamik profillerini değiştirmektedir. Dolayısıyla, parametre ve değişkenler farklı duyarlılıkta çözümü etkilemektedir. Ayrıca, reaksiyon hız sabitleri ve konsantrasyonlar da elde edilen profillerde farklı seviyede etkiye sahiptir. MINLP problem çözümünde

kullanılan algoritma ve yazılımlar parametre ve değişkenlerin sistem cevabına olan etkisine duyarlıdır. Başlangıçta reaksiyon ortamında bulunmayan bileşenlerin bu nedenle sisteme etkileri daha az olmaktadır. Etkisi az olan reaksiyon hız sabitlerinin, model küçültme hesaplamalarında silinmesi modelin göreceli olarak daha az hata ile çıkarım yapmasına olanak sağlamaktadır. Bu nedenle çözücü programlar model küçültmeye bu değişkenleri dahil etmeyerek başlamaktadır (Hannemann-Tamás ve diğ., 2013).

**Çizelge 3.** Sentetik verilerin üretilmesinde kullanılan başlangıç konsantrasyonları

*Table 3. Initial concentrations (IC) used for generation of synthetic data*

Konsantrasyon (M)	Başlangıç Konsantrasyonu (BK)			
	BK <sub>1</sub>	BK <sub>2</sub>	BK <sub>3</sub>	BK <sub>4</sub>
Glikoz	0.25	0.25	0.25	0.25
Fruktoz	0.00	0.05	0.00	0.05
HMF <sup>aq</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00
HMF <sup>org</sup>	0.00	0.00	0.05	0.05
FA	0.00	0.00	0.00	0.00
LA	0.00	0.00	0.00	0.00

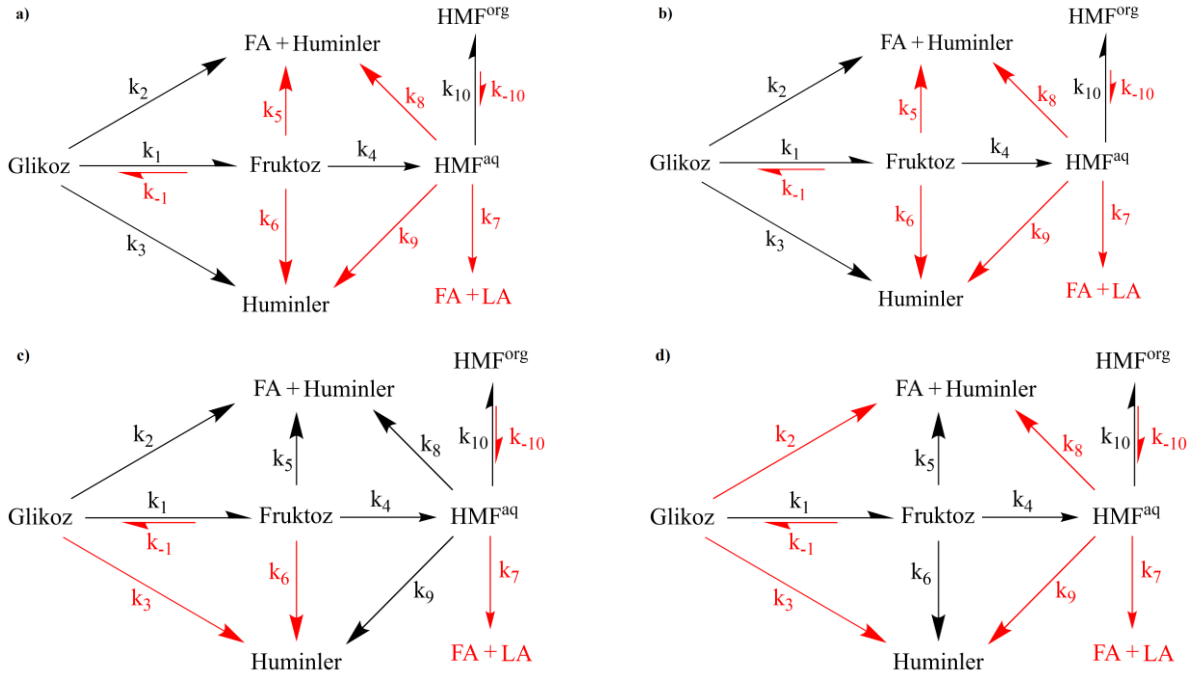
Bu çalışmada kullanılan başlangıç konsantrasyon değerleri Çizelge 3’de verilmiştir. BK<sub>1</sub>, yukarıda belirtildiği gibi, Tang ve diğ. (2017), çalışmasında kullanılan değerlerdir. BK<sub>2</sub>’de glikoza ek olarak fruktoz eklenmiştir. Fruktoz HMF sentezindeki en önemli ara üründür, bu nedenle reaksiyon ortamında HMF ve fruktozun olduğu koşullardaki model küçültme çalışması yapılmıştır. Tercih edilen konsantrasyonların düşük tutulma sebebi ise ana ham madde olarak glikozun korunmak istenmesidir. BK<sub>3</sub>’de HMF’nin başlangıçta bulunması durumunda oluşan sistemin model küçültmeye olan etkisi araştırılmak istenmiştir. BK<sub>4</sub>’de ise daha fazla kimyasal tür tanımlanmıştır.

403K’de ve 4 BK Denklem 5’e uygulanarak MINLP problemi çözümlenerek KM’ler oluşturulmuştur. BK<sub>1</sub> ve BK<sub>2</sub> için KM5R ağında  $k_1, k_2, k_3, k_4$  ve  $k_{10}$  reaksiyon sabitleri, BK<sub>3</sub> için KM7R ağında  $k_1, k_2, k_4, k_5, k_8, k_9$ , ve  $k_{10}$  reaksiyon sabitleri, BK<sub>4</sub> için KM5R ağında  $k_1, k_4, k_5, k_6$  ve  $k_{10}$  reaksiyon hız sabitleri bulunmaktadır. İlgili reaksiyon hız sabitleri Çizelge 4’de verilmiştir.

Şekil 6a, 6b, 6c ve 6d’de sırasıyla BK<sub>1</sub>, BK<sub>2</sub>, BK<sub>3</sub> ve BK<sub>4</sub> için küçültülmüş ağ modelleri verilmiştir. Tang ve diğ. (2017), önerdiği reaksiyon ağında bulunup küçültülmüş reaksiyon ağ modellerinde olmayan reaksiyonlar kırmızı renkte gösterilmiştir.

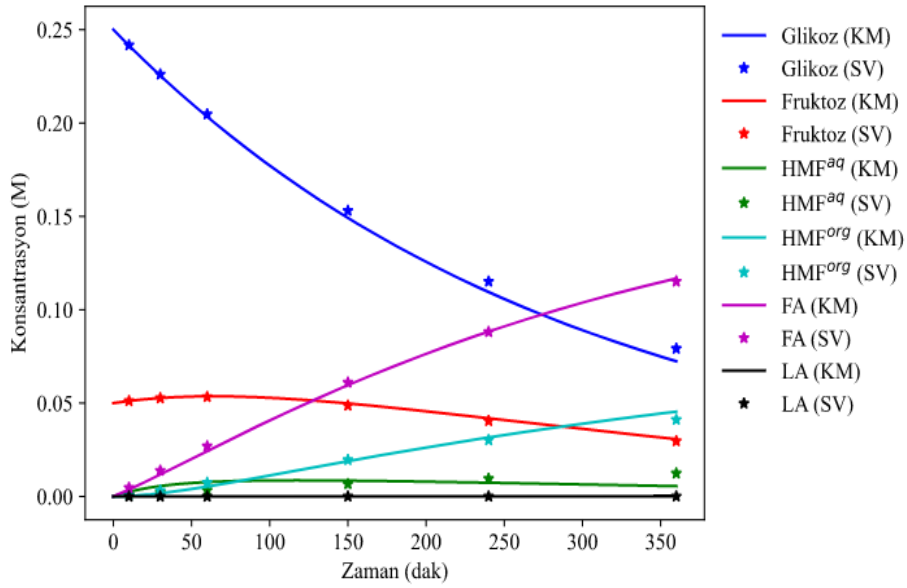
**Çizelge 4.** 403K sıcaklıkta farklı başlangıç konsantrasyonlarında KM hız sabitleri*Table 4. RM rate constants at different initial concentrations (IC) and 403K*

Reaksiyon Hız Sabiti ( $\times 10^{-5}$ dak $^{-1}$ )	Başlangıç Konsantrasyonu (BK)			
	BK <sub>1</sub>	BK <sub>2</sub>	BK <sub>3</sub>	BK <sub>4</sub>
$k_{-1}$	0.00	0.00	0.00	0.00
$k_1$	13.89	6.73	20.87	32.38
$k_2$	18.28	21.26	13.67	0.00
$k_3$	2.07	4.38	0.00	0.00
$k_4$	40.73	33.26	62.95	33.94
$k_5$	0.00	0.00	17.27	75.50
$k_6$	0.00	0.00	0.00	14.80
$k_7$	0.00	0.00	0.00	0.00
$k_8$	0.00	0.00	28.72	0.00
$k_9$	0.00	0.00	40.79	0.00
$k_{10}$	165.69	168.02	27.86	48.52
$k_{-10}$	0.00	0.00	0.00	0.00

**Şekil 6.** a) BK<sub>1</sub> ve 403K için elde edilen KM5R ağı, b) BK<sub>2</sub> ve 403K için elde edilen KM5R ağı, c) BK<sub>3</sub> ve 403K için elde edilen KM7R ağı, d) BK<sub>4</sub> ve 403K için elde edilen KM5R ağı*Figure 6. a) RM5R network reduced for IC<sub>1</sub> and 403K, b) RM5R network reduced for IC<sub>2</sub> and 403K, c) RM7R network reduced for IC<sub>3</sub> and 403K, d) RM5R network reduced for IC<sub>4</sub> and 403K*

### KM'nin Harici Operasyon Koşullarındaki Tahmin Performansı (RM Prediction Performance at Different Conditions)

MINLP yöntemi model küçültmede reaksiyon sayısını belirlemeye olanak sağlamaktadır. Önceki bölümlerde yapılan çalışmalarda KM'lerin değerlendirilmesinde kullanılan veriler aynı zamanda onların elde edilmesinde de kullanılmıştır. Dolayısıyla KM'lerin elde edildikten sonra, elde edilme sürecinde kullanılmayan veriyi tarif etme yeteneği onların farklı süreç koşullarındaki davranışları için önemli bir karşılaştırmadır. Diğer bir deyişle, KM'ler farklı koşullar için de kullanılabilir olmaktadır. Bu ihtiyaç dikkate alınarak 403K ve BK<sub>1</sub> koşullarında model küçültme yapılarak KM8R ağı oluşturulmuştur. Farklı BK'ler için yeni modeller üretmek yerine, sıcaklığı değiştirmeden bu bir modelin değişen BK'daki performansı incelenmiştir. Elde edilen KM8R ağının BK<sub>2</sub> için oluşturduğu konsantrasyon profili Şekil 7'da verilmiştir.



Şekil 7. 403K ve BK<sub>1</sub> verileri ile elde edilen KM8R ağının BK<sub>2</sub> için tahmin grafiği

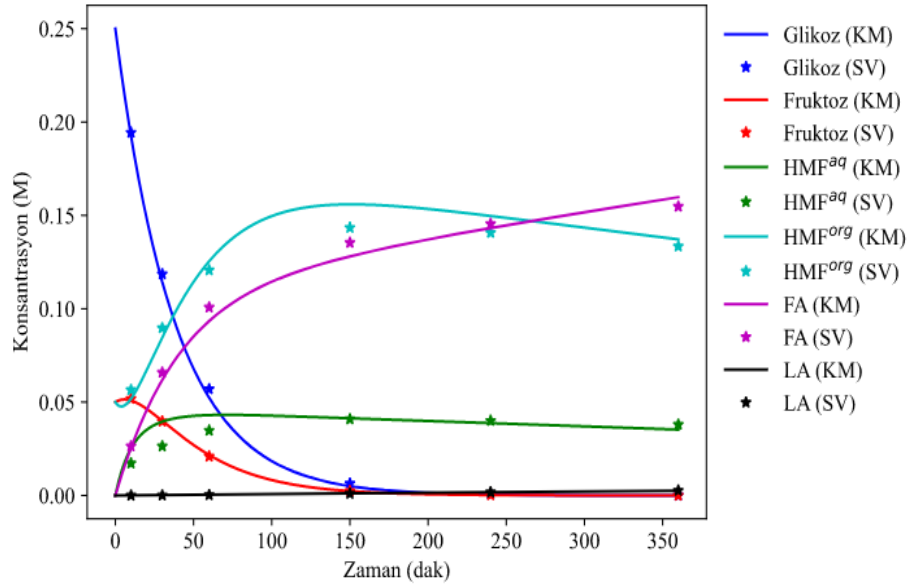
Figure 7. BK<sub>2</sub> prediction plot of KM8R network obtained for BK<sub>1</sub> at 403K

Tang ve diğ. (2017), çalışmasında 433K de bulunan hız sabitleri daha büyüktür. Bundan dolayı reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşerek kararlı hale yaklaşmaktadırlar. 433K'daki BK<sub>1</sub> kullanılarak KM8R ağı oluşturulmuştur. Elde edilen KM8R ağının BK<sub>4</sub> ve 433K'deki performansı Şekil 8'de gösterilmiştir. MINLP problemi ile elde edilen küçültülmüş model ağları farklı konsantrasyonlarda da kullanılabileceği görülmektedir.

Hesaplamalarında farklı başlangıç konsantrasyonu kullanılan KM8R ağı bileşenlerin zamansal değişimini tahmin etmekte yüksek doğruluk göstermiştir. MINLP problemi yöntemiyle elde edilen küçültülmüş modeller farklı konsantrasyon şartlarında da kullanılabilmektedir.

### Çözücünün KM'ye Etkisi (Effect of MINLP Solver to RM)

Matematiksel formülasyon olarak farklı sınıflara ayrılan optimizasyon problemleri gelişmiş ve özelleşmiş programlar aracılığıyla çözülmektedir. Örneğin doğrusal ve doğrusal olmayan problemler farklı çözücü yazılımlar aracılığıyla çözülmektedir. Bu nedenle doğru çözücü programın kullanılması ve bu programa uygun bir şekilde problemin kurulması gerekmektedir.



Şekil 8. 433K ve BK<sub>1</sub> kullanılarak elde edilen KM8R ağının BK<sub>4</sub> tahmin grafiği  
Figure 8. BK<sub>4</sub> prediction plot of KM8R network obtained for BK<sub>1</sub> at 433K

Bu çalışmada DICOPT ve BONMIN çözücü programları kullanılmıştır. DICOPT (*Discrete and Continuous OPTimizer*), Duran ve Grossmann tarafından 1986 yılında önerilen dış yaklaşım (OA) algoritmasını kullanan ücretli MINLP çözücü programıdır (Duran ve Grossmann, 1986). BONMIN (*Basic Open-source Nonlinear Mixed INteger programming*), birden fazla algoritma ile çözüm yapabilen ücretsiz ve açık kaynaklı bir çözüm programıdır. Varsayılan ayarlarında, ortaya çıkışı 1960'a uzanan basit dal ve sınır (BB) yöntemini kullanarak çözüm yapmaktadır (Land ve Doig, 1960). Bu çalışmada çözücü programları karşılaştırmak adına varsayılan ayarları kullanılarak çözüm yapılmış ve çözüm süreleri ölçülmüştür.

Pyomo kütüphanesi ile optimizasyon problemi çözülmesi iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada yazılan problem kullanılan çözücünün formülasyon formatına dönüştürülmektedir. İkinci aşamada ise çözücünün problemi çözmesi gerçekleşmektedir. Probleme bulunan değişken, parametre ve sınırların sayısı her iki aşamanın da sürelerini arttırmaktadır.

413K ve BK<sub>1</sub> için MINLP problemi oluşturulmuş ve kurulan problem DICOPT ve BONMIN ile Linux Mint 20.04 64-Bit işletim sisteminde çözülmüştür. Süre ölçümleri Python programlama dilinde dahili olarak bulunan zaman fonksiyonu kullanılarak yapılmıştır. Çözüm süreleri tespit edilirken hesaplamalar 4 kere tekrarlanarak sürelerin ortalaması alınmıştır. Kaydedilen sürelerin ortalamaları saniye olarak Çizelge 5'de görülmektedir.

Çizelge 5. 413K ve BK<sub>1</sub> için model küçültme hesaplamaları için çözücü programların harcadığı süreler

Table 5. Solver run times for model reduction calculations for BK<sub>1</sub> at 413K

Çözümleme Süresi (s)	KM'deki hız sabiti sayısı		
	12	8	5
DICOPT	0.9	4.1	2.9
BONMIN	27.4	100.1	3.0

Pyomo kütüphanesinin problemi yeniden formüle etmesi 0.21 saniye sürmektedir. Varsayılan ayarlarda yapılan çözümleme işlemlerinde DICOPT çok sayıda parametrenin olduğu optimizasyon



problemi çözümünde daha hızlı sonuca ulaşmıştır. Hesapların tekrarlanması sonucunda elde edilen küçültülmüş modellerde ve reaksiyon hız sabitlerinde bir değişiklik görülmemiştir. Bu durum elde edilen çözümlerin kabul edilebilir kararlılıkta olduğunu göstermektedir. Varsayılan algoritmalar haricinde BONMIN içerisinde bulunan dış yaklaşım (OA) algoritması test edilmiş fakat çözüme ulaşamamıştır. Bu durum çözücü algoritmalarda kullanılan seçeneklerin doğru olarak belirlenmesi gerektiğinin bir göstergesidir.

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Matematiksel modeller mühendislikteki hesaplamalı analiz çalışmalarının temelini oluşturmaktadır. İçerdikleri denklemlerin karmaşıklığı, tasarım ve kontrol çalışmalarında hesapsal sorunlara yol açmaktadır. Bu çalışmada, karmaşık modellerin getirdiği problemleri aşabilecek aynı zamanda sürecin dinamik davranışını da en iyi şekilde tahmin edebilecek alternatif model çıkarma metodlarından birisi olan model küçültme yöntemi, yenilikçi bir MINLP problemi formülasyonu kullanılarak örnek bir reaksiyon ağ modeline uygulanmıştır.

Uygulamada baz alınan reaksiyon ağ modeli göreceli olarak karmaşık olsa da çok daha karışık modeller içeren biyolojik sistemlere de aynı yöntem uygulanabilmektedir. MINLP problemi yöntemi esnek ve çeşitli model ağlarına uyarlanabilir olması endüstriyel uygulamalarda avantaj sağlamaktadır. Problem için ücretli veya ücretsiz çözücü programlar da mevcuttur.

MINLP problem çözümü sonucunda elde edilen modeller farklı sayıda reaksiyon elde edilebilmektedir. Gerçek modelle kıyaslandığında daha küçük olan bu modeller ile kabul edilebilir bir hata seviyesinde sistemin davranışını tahmin edilebildiği gözlenmiştir. MINLP problem formülasyonunda kullanılan sınırlar elde edilecek modelin şekillenmesini sağlamaktadır. Yapılan farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonlar ile elde edilen küçültülmüş modellerin harici başlangıç konsantrasyonlarında dahi yüksek doğrulukta tahmin sunabildiği gösterilmiştir.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Bonami, P., Belotti, P., Forrest, J. J., Ladanyi, L., Laird, C., Lee, J., Waechter, A., "Basic Open-source Nonlinear Mixed INteger programming", <https://www.coin-or.org/Bonmin/>, ziyaret tarihi: 15 Mayıs 2021.
- Craciun, G., Pantea, C. 2008, "Identifiability of chemical reaction networks". *Journal of Mathematical Chemistry*, 44(1), 244–259.
- Duran, M. A., Grossmann, I. E., 1986, "An outer-approximation algorithm for a class of mixed-integer nonlinear programs". *Mathematical Programming*, 36(3), 307–339.
- Edgar, T. F., Himmelblau, D. M., Lasdon, L. S., 2001, "Optimization of Chemical Processes", McGraw-Hill, New York, ABD.
- Floudas, C. A., 1995, "Nonlinear and Mixed-Integer Optimization", Oxford University Press, New York, ABD
- Fogler, H. S., 2016, "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice Hall, Boston.
- Gábor, A., Banga, J. R., 2015, "Robust and efficient parameter estimation in dynamic models of biological systems", *BMC Systems Biology*, 9(1), 74.
- Grossmann, I. E., Viswanathan, J., Vecchiotti, A., Raman, R., Kalvelagen, E., "DICOPT", [https://www.gams.com/latest/docs/S\\_DICOPT.html](https://www.gams.com/latest/docs/S_DICOPT.html), ziyaret tarihi: 15 Mayıs 2021.
- Hannemann-Tamás, R., Gábor, A., Szederkényi, G., Hangos, K. M., 2013, "Model complexity reduction of chemical reaction networks using mixed-integer quadratic programming". *Computers & Mathematics with Applications*, 65(10), 1575–1595.

- Hart, W. E., Laird, C., Watson, J.-P., Woodruff, D. L., 2012, "Pyomo – Optimization Modeling in Python", *Advances in Modeling Agricultural Systems*, Springer, Boston, US.
- Krantz, W. B., 2007, "Scaling Analysis in Modeling Transport and Reaction Processes", John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ, USA.
- Land, A. H., Doig, A. G., 1960, "An Automatic Method of Solving Discrete Programming Problems", *Econometrica*, 28(3), 497.
- Lee, J. H., Shin, J., Realf, M. J., 2018, "Machine learning: Overview of the recent progresses and implications for the process systems engineering field", *Computers and Chemical Engineering*, 114, 111–121.
- Okino, M. S., Mavrovouniotis, M. L., 1998, "Simplification of Mathematical Models of Chemical Reaction Systems". *Chemical Reviews*, 98(2), 391–408.
- Snowden, T. J., van der Graaf, P. H., Tindall, M. J., 2017, "Methods of Model Reduction for Large Scale Biological Systems: A Survey of Current Methods and Trends", *Bulletin of Mathematical Biology*, 79(7), 1449–1486.
- Tang, J., Zhu, L., Fu, X., Dai, J., Guo, X., Hu, C., 2017, "Insights into the Kinetics and Reaction Network of Aluminum Chloride-Catalyzed Conversion of Glucose in NaCl–H<sub>2</sub>O/THF Biphasic System", *ACS Catalysis*, 7(1), 256–266.
- Zander, H.-J., Dittmeyer, R., Wagenhuber, J., 1999, "Dynamic Modeling of Chemical Reaction Systems with Neural Networks and Hybrid Models", *Chemical Engineering & Technology*, 22(7), 571–574.



## İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT DESTEKLİ Fe-Ce BİMETALİK NANOPARTİKÜL KOMPOZİT MALZEMESİNİN SENTEZİ VE *p*-NİTROFENOLÜN HETEROJEN FENTON-BENZERİ REAKSİYON İLE DEGRADASYONUNDA KATALİZÖR OLARAK KULLANIMI

<sup>1</sup>Memduha ERGÜT , <sup>2</sup>Ayla ÖZER 

Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mersin, TÜRKİYE  
[1memduha.ergut@mersin.edu.tr](mailto:memduha.ergut@mersin.edu.tr), [2ayoz@mersin.edu.tr](mailto:ayoz@mersin.edu.tr)

Received: 19.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 18.12.2021

**ÖZ:** Bu çalışmada, öncelikle modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit (GO) destek malzemesi sentezlenmiş daha sonra birlikte çöktürme yöntemi ile indirgenmiş grafen oksit destekli demir-seryum bimetalik nanopartikül (r-GO/Fe-CeNPs) kompozit malzemesi hazırlanmıştır. Sentezlenen GO'nun ve kompozit malzemenin (r-GO/Fe-CeNPs); FT-IR, XRD, ve SEM analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. r-GO/Fe-CeNPs'nin manyetik davranışı ise VSM analizi ile belirlenmiştir. GO'nun FT-IR ve XRD analiz sonuçlarına göre, GO'ya özgü fonksiyonel gruplar ve karakteristik pikler elde edilmiştir. SEM görüntülerinden ise, GO'nin katmanlı ve homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. r-GO/Fe-CeNPs'nin FT-IR spektrumunda r-GO'ya; CeO ve Fe nanopartiküllerine ait karakteristik bantlar elde edilmiş; XRD spektrumundan yapının amorf özellik gösterdiği belirlenmiştir. Farklı büyütme oranlarında elde edilen r-GO/Fe-CeNPs'lere ait SEM görüntülerinde ise indirgenmiş grafen oksit üzerine dağılmış çiçek benzeri ve aglomere olmuş küresel nanopartiküllerin oluştuğu görülmüştür. Fe-CeNPs'nin ortalama tanecik boyutu SEM görüntülerinden Image J programı ile 70.25 nm olarak belirlenmiştir. r-GO/Fe-CeNPs'nin VSM analiz sonuçlarına göre; katalizörün doygunluk manyetizasyonu (Ms) 40.13 A m<sup>2</sup>/kg olarak belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise sentezlenen kompozit malzemenin *p*-nitrofenolün (*p*-NP) heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyonunda katalizör olarak kullanılabilirliği ve Fenton-benzeri reaksiyon sürecini etkileyen parametreler olan başlangıç pH'sı, başlangıç *p*-NP derişimi, katalizör derişimi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Optimum ortam koşulları; başlangıç pH'sı 3.0, başlangıç *p*-NP derişimi 50 mg/L, katalizör derişimi 0.5 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 100 mM ve sıcaklık 65°C olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** İndirgenmiş grafen oksit, Demir-seryum bimetalik nanopartikül, Kompozit malzeme, *p*-Nitrofenol, Heterojen Fenton-benzeri degradasyon.

### Synthesis of Reduced Graphene Oxide Supported Fe-Ce Bimetallic Nanoparticle Composite Material and Usage as a Catalyst in the Degradation of *p*-Nitrophenol by Heterogeneous Fenton-Like Reaction

**ABSTRACT:** In this study; firstly, graphene oxide (GO) support material was synthesized by the modified Hummers method and then reduced graphene oxide supported iron-cerium bimetallic nanoparticle (r-GO/Fe-CeNPs) composite material was prepared by co-precipitation method. Characterization of synthesized GO and composite material (r-GO/Fe-CeNPs) was performed by FT-IR, XRD, and SEM analyzes. The magnetic behavior of r-GO/Fe-CeNPs was determined by VSM analysis. According to GO's FT-IR and XRD analysis results, GO-specific functional groups and characteristic peaks were obtained. From the SEM images, it was determined that GO has a layered and homogeneous surface. According to FT-IR spectrum of r-GO/Fe-CeNPs; characteristic bands of r-GO; CeO, and Fe nanoparticles were obtained; it was determined from the XRD spectrum that the structure showed amorphous properties. In the SEM images of r-GO/Fe-CeNPs obtained at different magnifications, it was observed that flower-like and agglomerated spherical nanoparticles dispersed on the reduced graphene oxide were formed. The

average particle size of Fe-CeNPs was determined as 70.25 nm from the SEM images with the Image J program. According to the VSM analysis result of r-GO/Fe-CeNPs; the saturation magnetization ( $M_s$ ) of the catalyst was determined as 40.13 A m<sup>2</sup>/kg. In the second part of the study, the usability of the synthesized composite material as a catalyst in the degradation of *p*-nitrophenol (*p*-NP) by heterogeneous Fenton-like reaction and the parameters affecting the Fenton-like reaction process, such as initial pH, initial *p*-NP concentration, catalyst concentration, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, and the effect of temperature were investigated. Optimum environmental conditions were determined as the initial pH 3.0, the initial *p*-NP concentration 50 mg/L, the catalyst concentration 0.5 g/L, the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration 100 mM, and the temperature 65°C.

**Keywords:** *Reduced graphene oxide, Iron-cerium bimetallic nanoparticle, Composite material, p-Nitrophenol, Heterogeneous Fenton-like degradation*

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde su kirliliği, çevre kirliliği türleri arasında en dikkat çeken çevre sorunlarından biri haline gelmiştir, çünkü hem gelişmekte olan hem de sanayileşmiş ülkelerdeki endüstriyel ve teknolojik faaliyetler, doğal su kaynaklarını kirleterek su kıtlığının önünün açılmasında, gün geçtikçe daha büyük bir rol oynamaktadır. Dünyadaki tüm suyun sadece % 2,5'i tatlı sudur ve gezegendeki tüm tatlı suyun sadece % 0,3'ü göllerde, nehirlerde ve akarsularda yüzey suyu olarak kolayca temin edilebilir formdadır. Dolayısıyla, su sürdürülebilir bir şekilde kullanılması gereken sınırlı bir kaynaktır (Vasistha ve Ganguly, 2020).

Fenolik bileşiklerin su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre; kanalizasyon sistemleri ile sonuçlanan atık su alt yapı tesislerinde 20 mg/L, deniz deşarjı ile sonuçlanan sistemlerde ise 10 mg/L deşarj limiti bulunmaktadır (Erişim, 2008). Bu nedenle, bu kirleticileri içeren atık suların, atıksu deşarj standartlarını sağlayabilecek etkin, pratik ve maliyet açısından uygun giderim yöntemlerinin geliştirilmesi gereklidir.

Son yıllarda, İleri Oksidasyon Prosesleri [Advanced Oxidation Processes (AOPs)] olarak adlandırılan klasik Fenton reaksiyonu (Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Foto-Fenton reaksiyonu (Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) ve ozonlama (O<sub>3</sub>); ıslak peroksit ozonlama (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, heterojen/homojen Fenton-benzeri prosesler ve fotokatalitik prosesler (TiO<sub>2</sub>/UV ve ZnO/UV) gibi yeni yöntemlerin uygulama alanlarındaki çalışmalar artmaktadır. Bu proseslerin ortak degradasyon mekanizması, farklı reaktör sistemleri için kullanılmalarına rağmen, oksidasyon ajanı olarak oldukça aktif hidroksil radikallerinin ( $\bullet$ OH) oluşumuna ve onların oksidatif etkisine dayanmaktadır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). İleri oksidasyon proseslerinden biri olan heterojen Fenton-benzeri degradasyon; klasik homojen Fenton reaktifindeki Fe<sup>2+</sup> iyonunun yerine, demir içerikli katı bir katalizör kullanılması ile sağlanmaktadır. Bu bağlamda; basit bir katı katalizöre, manyetik özellik göstermesi sayesinde reaksiyon sonunda çözüldükten kolaylıkla ayrılabilen magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) örnek gösterebilir. Heterojen Fenton-benzeri reaksiyonun degradasyon mekanizması, katalizör yüzeyinde bulunan Fe<sup>2+</sup> iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu oldukça aktif hidroksil radikalleri oluşmaktadır (Mirzaei ve diğ., 2017). Heterojen Fenton-benzeri sistemlerin kullanımı, homojen Fenton reaksiyonları ile kıyaslandığında birçok avantaj sunmaktadır. Homojen Fenton proseslerinde; çevreye yüksek miktarda demir salınımı olması, reaksiyon sonunda atıkların alıcı sulara deşarjından önce su standartlarına uygun olmasının gerekliliği nedeniyle demir içeriğinin istenilen seviyeye (yaklaşık 2 ppm) düşürülmesi için demirin geri kazanımının zorunluluğu gibi bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Bu nedenle; katalizör liçingini en aza indirgerken, katalizörün katalitik aktivitesini ve uzun-sürelili kararlılığını arttırmak amacıyla, kararlı heterojen katalizörlerin geliştirilmesi konusunda yapılan araştırmaların sayısı artmaktadır (Cihanoğlu ve diğ., 2015).

Sürelili yayınlarda; demir minerallerinin doğrudan katalizör olarak kullanımının yanısıra; demir minerallerinin kil, aktif karbon, biyokütle ve sentetik temelli karbon kaynakları, zeolitler, lifler, alümina, silika, kül ve manyetit; metal organik kafes yapılar, grafen oksit gibi çeşitli destek malzemeleri ile birleştirilmesiyle hazırlanan kompozit yapıları nanomalzemelerin heterojen katalizör olarak kullanımıyla

birçok türde organik kirleticinin etkin şekilde giderimi gerçekleştirilmiştir. Kompozit katalitik malzeme, reaksiyon sırasında ortama demir liçingini azaltırken, demir çamuru oluşumunu ve  $H_2O_2$ 'nin  $H_2O$  ve  $O_2$ 'ye olumsuz ayrışmasını engellemektedir. Aynı zamanda, reaksiyon sonrasında çöktürme yöntemi ile ortamdan ayrılabilme özelliği göstermesi nedeniyle, yapısındaki aktif metal elementinin tekrar kullanılabilirliğini arttırmaktadır. Ayrıca, katalizör destek malzemeleri; geniş yüzey alanları, geniş gözenekli yapıları, ve yüksek kararlılıkları sayesinde katalizör aktivitesinde önemli etkiye sahiptir (Wang ve diğ., 2016). Grafen, üstün elektron hareketliliği, mekanik kararlılığı ve elektriksel iletkenliği olan iki boyutlu tek karbon atomlu katmandır. GO üzerinde bulunan çeşitli kimyasal gruplar (karboksil, hidroksil, hidrofobik gruplar vb.) ve yüksek spesifik yüzey alanı, organik kirleticilerin GO yüzeyine adsorpsiyonunu artırır ve kirleticilerin sulu ortamdan etkin bir şekilde uzaklaştırılmasına katkıda bulunur. Hidrojen bağı,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi, hidrofobik etkileşim ve elektrostatik etkileşim, kirleticilerin GO yüzeyine daha iyi adsorpsiyonuna neden olan dört potansiyel etkileşimdir (Thomas ve diğ., 2021). Birçok araştırmada malzemeye grafen eklenmesinin Fenton katalizörüne destek sağladığı ve Fenton reaksiyonunun performansını arttırdığı bildirilmektedir. Bir GO- $Fe_3O_4$  Fenton katalizöründe GO, bir elektron donörü olarak kabul edilir. GO'nun  $sp^2$  karbon alanlarında (C=C) bulunan eşleşmemiş  $\pi$  elektronları, elektronu  $Fe_3O_4$ 'ün demir merkezlerine aktarır ve Fe(III)'ün Fe(II)'ye indirgenmesini hızlandırarak degradasyon veriminde artış sağlamaktadır (Thomas ve diğ., 2021). Süreli yayınlarda, kok destekli  $Fe^0$  ve  $Fe_3O_4$  manyetik kompozit malzemesi (Wan ve diğ., 2017), manyetik  $ZnO@Fe_3O_4$  kompoziti (Liu ve diğ., 2020),  $Fe_3O_4/MWCNT$  nanokompoziti (Tian ve diğ., 2017), nano CuO immobilize edilmiş uçucu kül zeoliti (Subbulekshmi ve diğ., 2017), Fe@greyfurt kabuğu-kökenli bioçar (Min ve diğ., 2021), manyetit emdirilmiş kaolin (Belachew ve diğ., 2020), Cu doplanmış  $Fe_3O_4$ /grafen oksit kompoziti (Liu ve diğ., 2019), gibi demir içerikli bimetalik nanopartiküllerin ve/veya kompozit yapıları nanometaryallerin heterojen katalizör olarak kullanımı ile *p*-nitrofenolün giderimine yönelik çalışmalar mevcuttur.

Bu çalışmada, r-GO/Fe-CeNPs kompozit malzemesinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş; ardından *p*-nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyonunda katalizör olarak kullanılabilirliği ve başlangıç pH'sı, başlangıç *p*-NP derişimi, katalizör derişimi,  $H_2O_2$  derişimi, ve sıcaklık gibi süreci etkileyen çevresel koşulların *p*-nitrofenolün degradasyonu üzerine etkisi araştırılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

### Materyal (Material)

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır.  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  Carlo Erba firmasından;  $H_2SO_4$  (%98),  $H_2O_2$  (%35),  $NaNO_3$ , ve  $KMnO_4$  Merck firmasından;  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $NaBH_4$  (%99) ve Grafit tozu Acros firmasından, HCl (%37) Sigma Aldrich firmasından ve *p*-Nitrofenol ( $\geq 99$ ) Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.

### Grafen Oksit Destek Malzemesi ve İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Fe-CeNPs (r-GO/Fe-CeNPs) Katalizörünün Sentezi (Synthesis of Graphene Oxide Supporting Material and Reduced Graphene Oxide Supported Fe-CeNPs (r-GO/Fe-CeNPs) Catalyst)

Grafen oksit destek malzemesi, Guo ve arkadaşlarının rapor ettiği yönteme göre, grafit tozu kullanılarak modifiye edilmiş Hummers metodu ile sentezlenmiştir. (Guo ve diğ., 2013).

Yönteme göre, 500 mL'lik bir behere 92 mL  $H_2SO_4$  (%98) ilave edilerek buz banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra, üzerine aglomerasyonu önlemek amacıyla şiddetli karıştırma altında 4 g grafit tozu ve 2 g  $NaNO_3$  eklenmiştir. Solüsyon iyice dağıldıktan sonra 15 g  $KMnO_4$  yavaş yavaş karıştırılarak ilave edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının  $10^\circ C$ 'nin altında tutulması için ekleme işlemi yavaş ve kontrollü bir şekilde yapılmıştır. Karışım 2 saat buz banyosunda bekletildikten sonra buz banyosundan alınarak, 1 saat  $35^\circ C$ 'de tutulmuştur. Ardından, 184 mL  $H_2O$  yavaşça eklenerek şiddetlice karıştırılmıştır. Bu aşamada, reaksiyon sıcaklığı hızla  $98^\circ C$ 'ye yükselmektedir. 30 dakika sonra, karışıma 284 mL  $H_2O$  ve 40 mL % 30 (w/v)  $H_2O_2$  daha eklenmiştir. Ardından, saflaştırma işlemi için karışım süzölmüş ve ortamda

çözünmeden kalan metal iyonlarının uzaklaştırılması için % 5'lik HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra süpernatantın pH'ı nötral olana kadar saf su ile yıkama işlemine devam edilmiştir. Filtreleme ve oda sıcaklığında kurutma işleminden sonra, grafen oksit elde edilmiştir.

İndirgenmiş grafen oksit destekli Fe-CeNPs (r-GO/Fe-CeNPs) katalizörü, grafen oksit varlığında NaBH<sub>4</sub> çözeltisi kullanılarak, indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Öncelikle 0,056 g grafen oksit 100 mL saf suda 24 h boyunca çözülmüştür. Daha sonra üzerine 1,112 g FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve 0,0868 g Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O eklenerek 400 rpm'de 2 h boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından; grafen oksiti indirgeyerek, indirgenmiş grafen oksit destekli Fe-CeNPs elde etmek için 100 mL 0,2 M NaBH<sub>4</sub> çözeltisi yavaşça eklenerek 1 h karıştırılmıştır. Çözeltinin renginin koyu siyaha dönüşmesi indirgenmiş grafen oksit destekli Fe-Ce bimetalik nanopartiküllerinin (r-GO/Fe-CeNPs) oluştuğunu göstermiştir. Sentezlenen katalizör manyetik özellik göstermesi sayesinde reaksiyon ortamından ayrılıp saf su ile yıkandıktan sonra 105°C'de 12 h kurutulmuştur (Wan ve diğ., 2016, Wan ve Wang, 2016).

### Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

Sentezlenen kompozit malzemenin karakterizasyon çalışmalarında; kristal yapılar ve içerdiği fazlar; X-ray Powder Diffraction (XRD) cihazı ile, fonksiyonel gruplar; Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) cihazı ile, yüzey morfolojisi, partikül ve gözenek boyutu ise Scanning Electron Microscopy (SEM) ve manyetik özelliği, Vibrating Sample Magnetometer (VSM), cihazları ile belirlenmiştir.

### Heterojen Fenton-Benzeri Reaksiyon ile *p*-Nitrofenolün Degradasyonu Deneylemleri (Experiments for Degradation of *p*-Nitrophenol by Heterogeneous Fenton-Like Reaction)

Heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile *p*-nitrofenol degradasyonu deneylemleri, kesikli sistemde sabit sıcaklık ve çalkalama hızında çalışabilen bir çalkalayıcıda ve 100 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Belirli miktardaki katalizör; istenilen başlangıç pH ve başlangıç *p*-nitrofenol derişimindeki çözelti ile karıştırılmış; daha sonra, istenilen derişimde 5,0 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi ilave edilerek Fenton-benzeri reaksiyon başlatılmıştır. *p*-nitrofenol ve katalizör içeren erlenler, çalkalayıcıda çalkalanarak; önceden belirlenen zaman aralıklarında örnekler alınarak sıvı/katı faz bir magnet yardımıyla ayrılmıştır. Sıvı kısımda kalan *p*-nitrofenol derişimi UV-vis spektrofotometre ile analizlenmiştir.

% Degradasyon verimi, örneklerin spesifik UV-vis absorbands değerindeki azalmaya bağlı olarak aşağıda verilen Eşitlik (1) ile belirlenmiştir (Temel, 2020).

$$\% D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

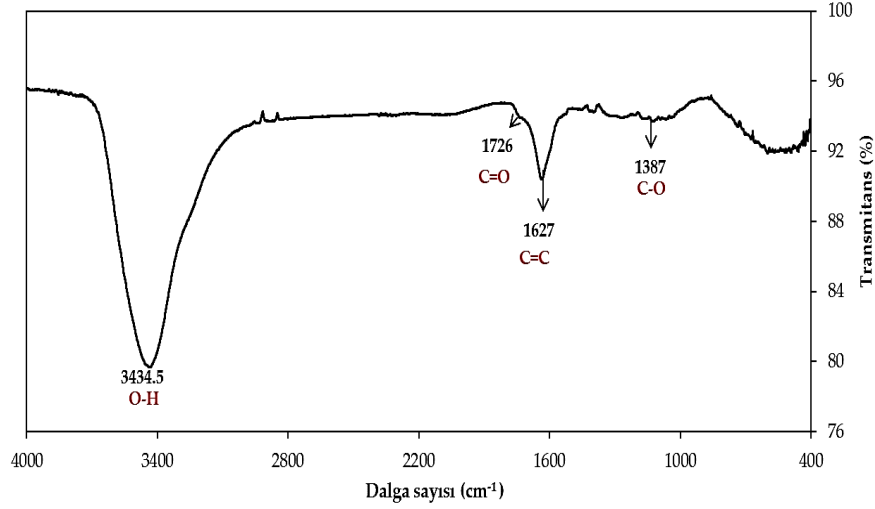
Burada; D (%): Degradasyon verimi, C<sub>0</sub>: Başlangıç anındaki *p*-NP derişimi (mg/L), C<sub>t</sub>: Herhangi bir anda belirlenen *p*-NP derişim (mg/L) değeridir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSIONS)

### Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

#### Grafen Oksitin (GO) Karakterizasyonu (Characterization of Graphene Oxide (GO))

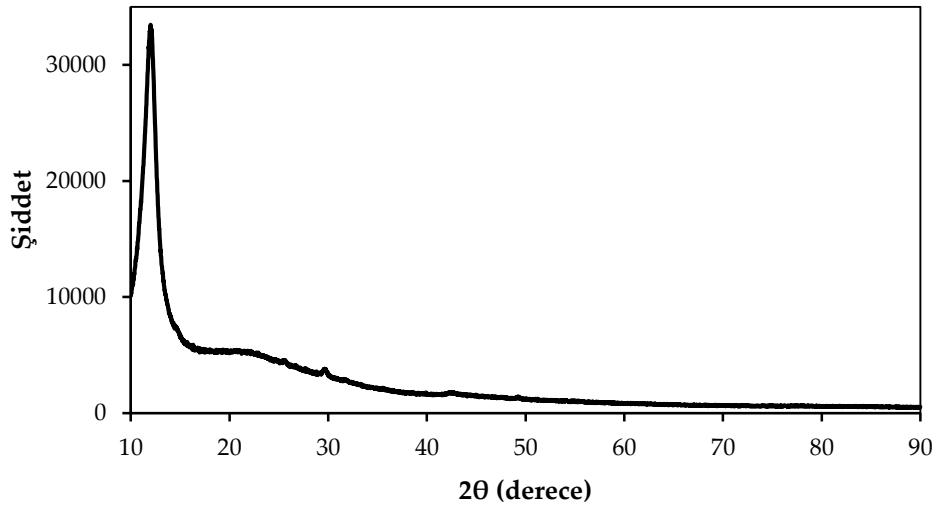
Sentezlenen GO'nun fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi yapılmış elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 1'de sunulmuştur.



**Şekil 1.** Sentezlenen Grafen oksit'e ait FT-IR spektrumu

*Figure 1. FT-IR spectrum of synthesized graphene oxide*

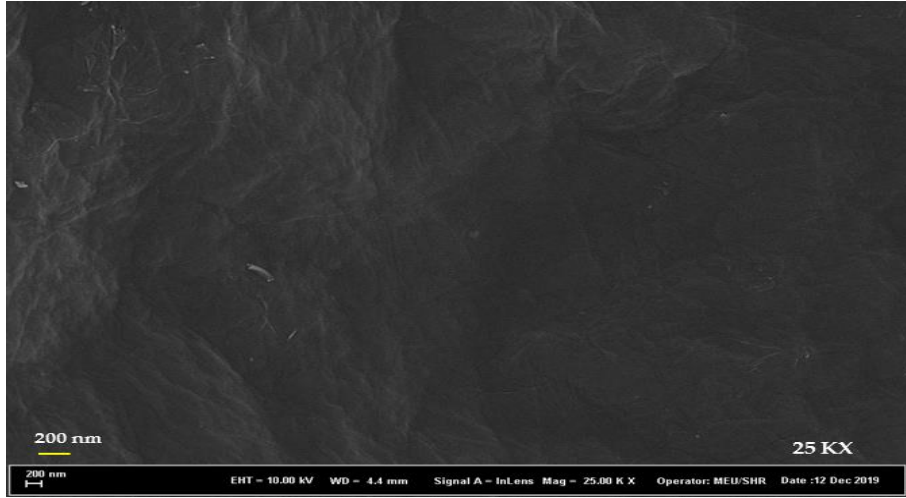
Şekil 1'de görüldüğü gibi  $3434,5 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik yapıdaki su içeriğinden kaynaklı olarak O-H titreşiminden,  $1726 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C=O geriliminden ve  $1627 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C=C gerilme titreşiminden ve  $1387 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise karboksilik asit kaynaklı C-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Shahriary ve diğ., 2014). Elde edilen pikler ve titreşimleri GO'ya özgü fonksiyonel gruplara ait olduğu belirlenmiş ve GO'nin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. Sentezlenen Grafen oksit'e ait XRD spektrumu Şekil 2'de sunulmuştur.



**Şekil 2.** Sentezlenen grafen oksite ait XRD spektrumu

*Figure 2. XRD spectrum of synthesized graphene oxide*

Şekil 2'de  $2-\theta = 2.048^\circ$ 'de değerinde elde edilen karakteristik pikin grafen oksite özgü karakteristik pik olduğu belirlenmiştir (Johra ve diğ., 2014). Grafen okside ait SEM görüntüsü Şekil 3'te verilmiştir.



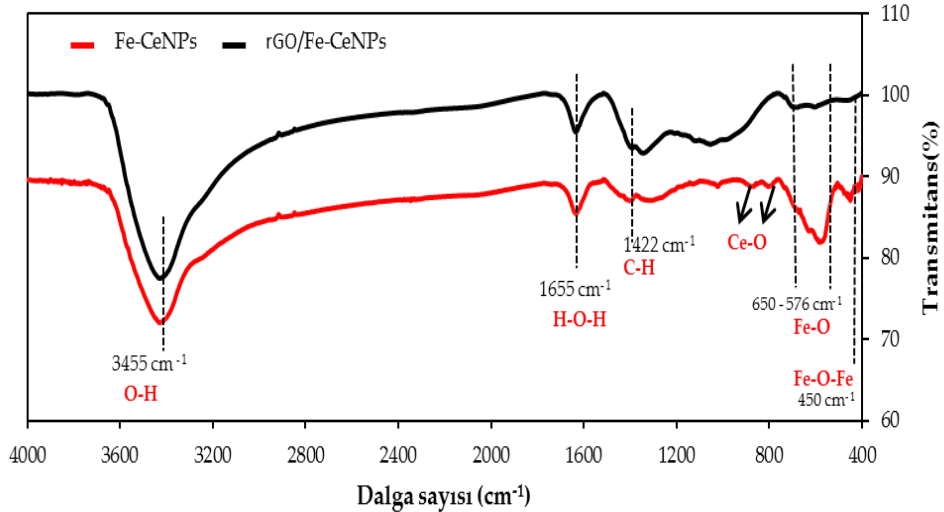
Şekil 3. Grafen oksite ait SEM görüntüsü (25KX, 250 nm)

Figure 3. SEM image of synthesized graphene oxide (25KX, 250 nm)

Şekil 3'te verilen SEM görüntüsünden, sentezlenen GO'nun katalizör destek malzemesi olarak kullanılmaya uygun, katmanlı ve homojen bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir.

#### İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Demir-Seryum Bimetalik Nanopartikül (rGO/Fe-CeNPs) Kompozit Malzemesinin Karakterizasyonu (Characterization of Reduced Graphene Oxide Supported Iron-Cerium Bimetallic Nanoparticle (rGO/Fe-CeNPs) Composite Material)

Sentezlenen rGO/Fe-CeNPs'nin ve GO eklenmeden aynı reaksiyon koşullarında sentezlenen Fe-CeNPs'nin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi yapılmış elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4'te sunulmuştur.



Şekil 4. Fe-CeNPs ve r-GO/Fe-CeNPs'ye ait FT-IR spektrumu

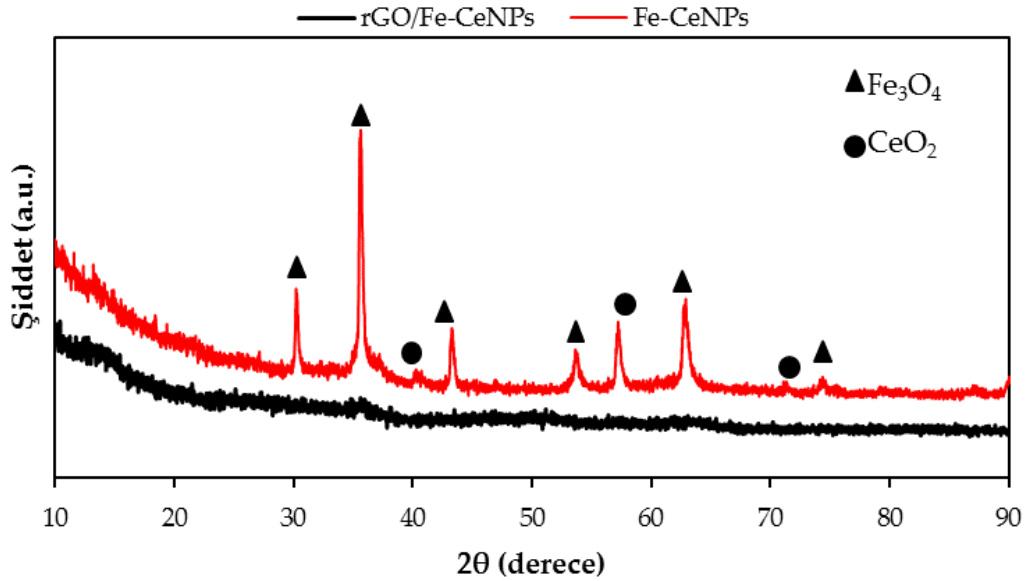
Figure 4. FT-IR spectrums of Fe-CeNPs and r-GO/Fe-CeNPs

Şekil 4, incelendiğinde her iki malzemeye ait FT-IR spektrumunda  $3455\text{ cm}^{-1}$  ve  $1655\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen iki bant, yüzeye adsorbe olmuş su moleküllerine ait O-H gerilme ve H-O-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.  $1422\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen absorpsiyon pikleri C-H gerilimi titreşimine,  $1035\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bandlar ise C-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Fe-CeNPs'ye ait spektrumda  $890^{-1}$  ve  $867^{-1}$ 'de elde edilen şiddeti küçük bantlar Ce-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.



Pik şiddetlerinin küçük olması Ce'nin malzeme yapısındaki kütlece oranının düşük olmasından kaynaklanmaktadır.  $450\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $576\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen bandlar ise manyetit bileşikler için Fe-O-Fe gerilme titreşimine ve Fe-O bağı titreşimine aittir. FT-IR spektrumunda CeO ve Fe nanopartiküllerine ait karakteristik bantların elde edilmesi, sentezlenen kompozit malzemenin demir oksit ve seryum oksit içerdiğini göstermektedir.  $1422\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen absorpsiyon piki ise C-H gerilimi titreşimine,  $1035\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band ise C-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Ensafi ve diğ., 2017, Ali ve diğ., 2018, Nor ve diğ., 2017, Sodipo ve diğ., 2015, Wen ve diğ., 2020). r-GO/Fe-CeNPs'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, kompozit malzemeye grafen oksitin eklenmesiyle CeO ve Fe nanopartiküllerine ait karakteristik bantların şiddetinde belirgin bir azalma olduğu görülmektedir.

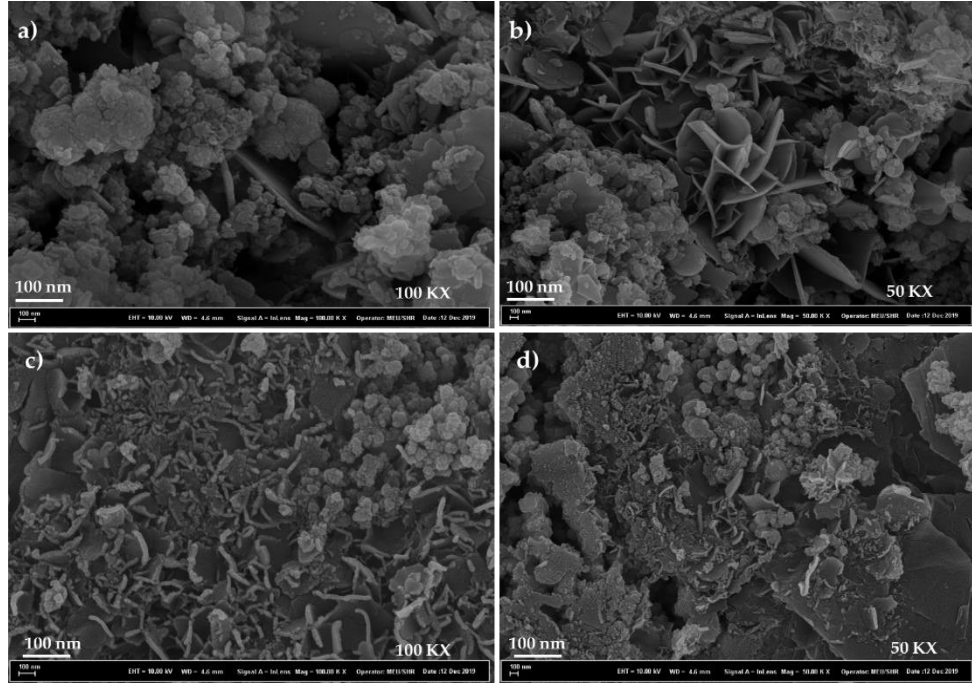
Fe-CeNPs'nin ve rGO/Fe-CeNPs'nin kristal faz yapısı XRD analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen XRD spektrumu Şekil 5'te sunulmuştur.



Şekil 5. Fe-CeNPs ve rGO/Fe-CeNPs'ye ait XRD spektrumu

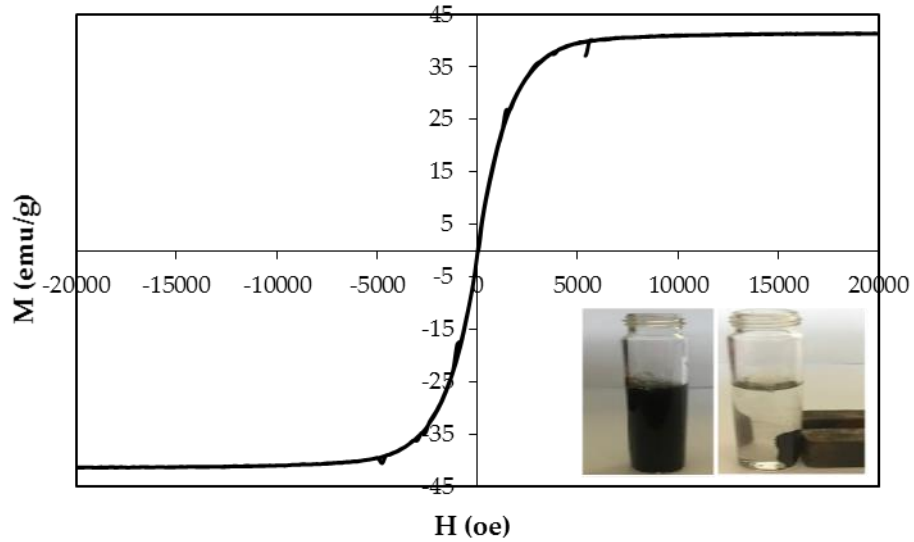
Figure 5. XRD spectrums of Fe-CeNPs and r-GO/Fe-CeNPs

Şekil 5'te sunulan Fe-CeNPs'ye ait XRD spektrumunda, kübik spatial manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ve florit-benzeri kristal yapıdaki  $\text{CeO}_2$  ye ait karakteristik kırınım pikleri ve kristal düzlemleri elde edilmiştir.  $2\theta = 30^\circ, 36.5^\circ, 44^\circ, 53.7^\circ, 64^\circ$  ve  $75^\circ$ 'de elde edilen kırınım pikleri sırasıyla (220), (311), (400), (422), (440), ve (620) kristal düzlemlerine denk gelen kübik spatial manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )'e ait karakteristik piklerdir (Compeán-Jasso ve diğ., 2008, Ruíz-Baltazar ve diğ., 2015).  $2\theta = 41^\circ, 57^\circ$  ve  $71^\circ$ 'de gözlenen kırınım pikleri ise sırasıyla (220), (222), ve (400) kristal düzlemlerine karşılık gelen kristalin kübik fazlı  $\text{CeO}_2$ 'ye aittir (Dong ve diğ., 2009). rGO/Fe-CeNPs'ye ait XRD spektrumunda ise, yapıya indirgenmiş grafen oksitin eklenmesi kristal fazın değişimine ve yapının amorf özellik göstermesine neden olmuştur.  $2\theta = 12.048^\circ$ 'de ve  $26.65^\circ$  değerlerinde elde edilen zayıf karakteristik piklerin grafen oksite ve r-GO'e özgü karakteristik pikler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca,  $2\theta = 36.5^\circ, 53.7^\circ$ , ve  $64^\circ$ 'de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'e ait oldukça zayıf kırınım pikleri görülmektedir (Pai ve diğ., 2013, Ruíz-Baltazar ve diğ., 2015). Sentezlenen Fe-CeNPs ve rGO/Fe-CeNPs malzemelerinin yüzey morfolojisi SEM analizi ile belirlenmiştir. Farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Fe-CeNPs için Şekil 6. (a – b)'de ve rGO/Fe-CeNPs için Şekil 6. (c – d)'de sunulmuştur. Şekil 6. (a-b)'de sunulan Fe-CeNPs'ye ait SEM görüntülerinden malzemenin yüzey morfolojisinin çiçek benzeri yapılardan ve aglomere olmuş küresel nanopartiküllerden oluştuğu görülmektedir. Fe-CeNPs'nin ortalama tanecik boyutu SEM görüntülerinden Imaje J programı ile sayılarak  $70,25\text{ nm}$  olarak belirlenmiştir. Şekil 6. (c-d)'de verilen rGO/Fe-CeNPs'ye ait SEM görüntülerinde ise Fe-CeNPs'ye grafen oksit eklenmesiyle morfolojinin değişime uğradığı ve indirgenmiş grafen oksit yüzeyinde, düzensiz ve aglomere olmuş nanopartiküllerin bulunduğu görülmektedir.



**Şekil 6.** Fe-CeNPs (a, b) ve r-GO/Fe-CeNPs'lere (c, d) ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri  
*Figure 6. SEM images of Fe-CeNPs (a, b) and r-GO/Fe-CeNPs (c, d) at different magnification*

rGO/Fe-CeNPs kompozit malzemesinin manyetik davranışı  $-20 \text{ kOe} < H < 20 \text{ kOe}$  manyetik alan aralığında oda sıcaklığında incelenmiştir. rGO/Fe-CeNPs'ye ait manyetik histerezis eğrisi Şekil 7'de sunulmuştur.



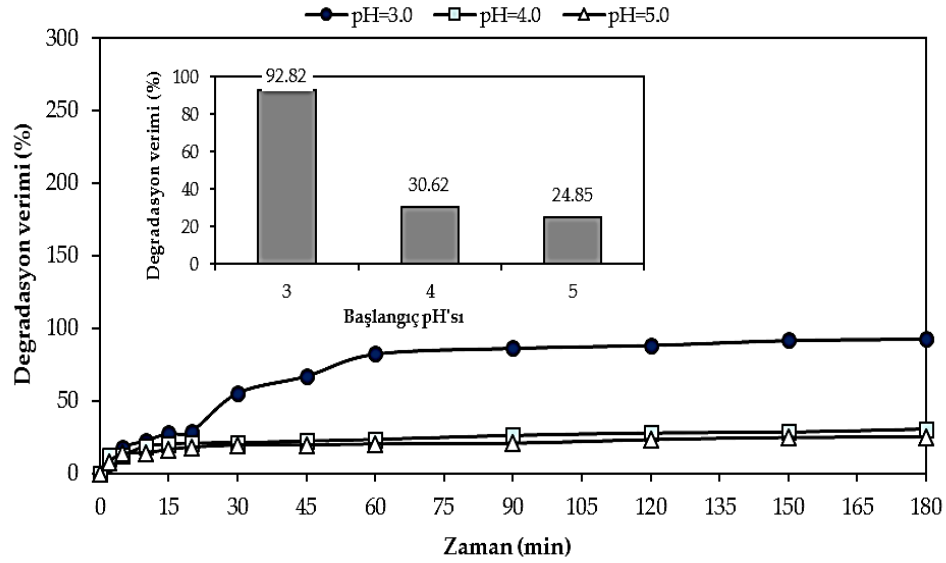
**Şekil 7.** rGO/Fe-CeNPs'ye ait manyetik histerezis eğrisi  
*Figure 7. Magnetic hysteresis curve of rGO/Fe-CeNPs*

Şekil 7'de verilen manyetik histerezis eğrisi incelendiğinde, rGO/Fe-CeNPs'ye kompozit malzemesinin doygunluk manyetizasyonu ( $M_s$ )  $40.13 \text{ Am}^2/\text{kg}$  olarak belirlenmiştir; Bu durum, katalizörün manyetik özellik göstermesi sayesinde sulu reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilirliğini göstermektedir.

## Heterojen Fenton-benzeri Reaksiyon ile *p*-nitrofenolün Degradasyonunda Optimum Çevresel Koşulların Belirlenmesi (Determination of Optimum Environmental Conditions for the Degradation of *p*-nitrophenol by Heterogeneous Fenton-like Reaction)

### Başlangıç pH etkisi (Effect of Initial pH)

Fenton-benzeri proseslerde etkin bir giderim sağlanabilmesi için başlangıç pH'sı, değerlendirilmesi gereken önemli parametrelerden biridir. *p*-NP'nin degradasyonunda başlangıç pH'sının etkisi 3,0 – 5,0 aralığında araştırılmıştır. Farklı başlangıç pH değerleri için zamana karşı % degradasyon verimleri Şekil 8'de; 180 dakika sonunda elde edilen % degradasyon verimleri ise Şekil 8'in içerisinde sunulmuştur.



Şekil 8. Başlangıç pH'sının etkisi ( $C_0=50$  mg/L,  $C_{H_2O_2}=100$  mM,  $X_0=1$  g/L,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=180$  min)

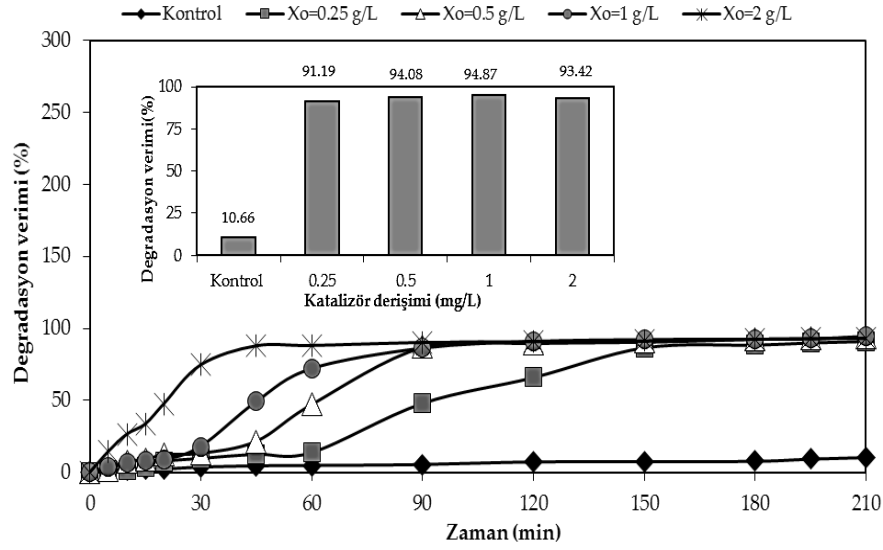
Figure 8. Effect of initial pH ( $C_0=50$  mg/L,  $C_{H_2O_2}=100$  mM,  $X_0=1$  g/L,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=180$  min)

Şekil 8'de görüldüğü gibi; başlangıç pH değerinin 3,0'ten pH 4,0 ve 5,0'e artışı ile yüzde degradasyon verimlerinde belirgin bir azalma gerçekleşmiştir. Literatürde yer alan çoğu çalışmada Fenton ve Fenton benzeri birçok degradasyon çalışmasında optimum pH değeri genellikle 3,0 olarak rapor edilmiştir (Tian ve diğ., 2017, Liu ve diğ., 2019, Rodrigues ve diğ., 2017). Bu çalışmada, başlangıç pH=3,0 değerinde en yüksek degradasyon veriminin elde edilmesi, asidik ortamda daha fazla demirin çözünmesine bağlı olarak, daha fazla  $\text{OH}\cdot$  radikali oluşması ile ilişkilendirilebilir. Yüksek pH değerlerinde degradasyon verimindeki azalış ise,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin  $\text{O}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya ayrışması veya demir(III) hidroksit gibi komplekslerin oluşumu ile daha az sayıda  $\text{OH}\cdot$  radikalinin oluşması ile açıklanabilir (Wang ve diğ., 2016). Belachew ve arkadaşlarının, *p*-nitrofenolün (*p*-NP) Fenton benzeri reaksiyon ile degradasyon sürecini ve süreç değişkenlerinin optimizasyonunu değerlendirdikleri bir çalışmada, başlangıç pH etkisi 3,0 – 8,0 aralığında araştırılmış; optimum başlangıç pH değeri, bu çalışmaya benzer şekilde pH=3,0 olarak belirlenmiştir (Belachew ve diğ., 2020).

### Katalizör Derişiminin (rGO/Fe-CeNPs) Etkisi (Effect of Catalyst (rGO/Fe-CeNPs) Concentration)

Katalizör derişiminin etkisi 0,25 g/L – 2 g/L derişim aralığında araştırılmış; katalizör derişimin etkisi Şekil 9'da; 210 dakika reaksiyon süresi sonunda elde edilen yüzde degradasyon verimleri ise Şekil 9'un içerisinde sunulmuştur.

Katalizör derişiminin artırılması ile genellikle, % degradasyon veriminin artması beklenmektedir. Bu durum, katalizör yüzeyindeki aktif merkez sayısının artması sonucu  $\text{H}_2\text{O}_2$  dekompozisyonunun artması ile ortamda daha fazla  $\text{OH}\cdot$  radikalinin oluşmasından kaynaklanmaktadır.



**Şekil 9.** Katalizör derişimi etkisi (pH=3,0,  $C_0=50$  mg/L,  $C_{H_2O_2} = 100$  mM,  $T=25^\circ C$ ,  $t=210$  min, Kontrol: Katalizör içermeyen sadece  $H_2O_2$  içeren grup)

**Figure 9.** Effect of catalyst concentration (pH=3.0,  $C_0=50$  mg/L,  $C_{H_2O_2} = 100$  mM,  $T=25^\circ C$ ,  $t=240$  min, Control: Group containing only  $H_2O_2$  without catalyst)

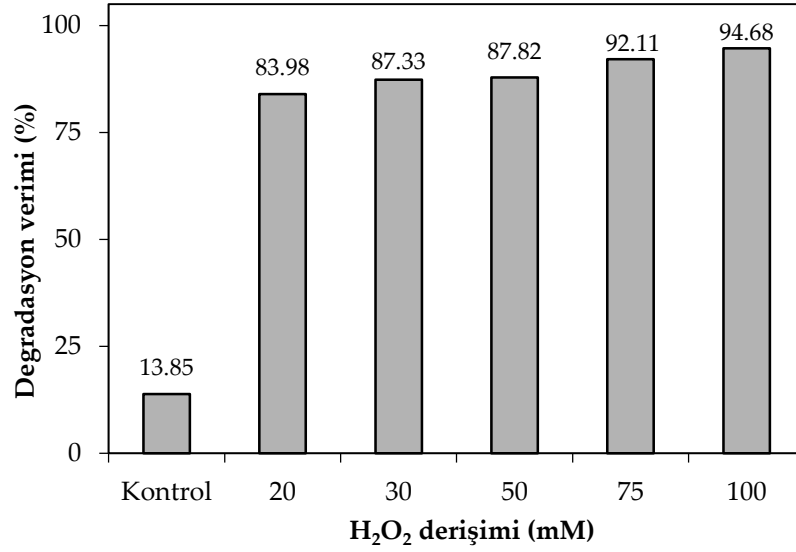
Zhang ve arkadaşlarının, % 5,73  $Fe_2O_3$  (% wt) içeren kömür uçucu külü katalizörü ile *p*-nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri degradasyon sürecini inceledikleri bir çalışmada, katalizör derişimi etkisi 5,0 – 20 g/L aralığında araştırılmış, en yüksek *p*-NP gideriminin (% 98) elde edildiği reaksiyon koşullarında (pH=2,0;  $C_{HO_2}$  derişimi= 166,5 mg/L;  $T= 25^\circ C$ ,  $C_{p-NP} =100$  mg/L), optimum katalizör derişimi 10 g/L olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar, katalizörün kararlılık ve yeniden kullanılabilirliğini arttırmak için katalizör derişiminin artırılmasının gerektiğini belirtmişlerdir. (Zhang ve diğ., 2012).

Ancak, aşırı katalizör yüklemesinin ise, aşağıdaki eşitlik uyarınca reaksiyonda açığa çıkan aktif hidroksil radikallerinin ortamdaki fazla demir iyonları ile reaksiyona girmesi sonucu degradasyon verimlerinde düşüşe sebep olduğu belirtilmektedir ( $Fe^{2+} + OH\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ ) (Wang ve diğ., 2016).

Şekil 9’da görüldüğü gibi, katalizör derişimi arttıkça birbirine yakın degradasyon verimleri elde edilirken maksimum degradasyon verimine ulaşma süresinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca katalizör içermeyen kontrol deneylerinde ise sadece %10,66 degradasyon verimi elde edilmiştir. Bu nedenle reaksiyon süresi, katalizör maliyeti ve % giderim verimleri dikkate alındığında 0,5 g/L katalizör derişimi optimum katalizör derişimi olarak belirlenmiştir.

#### **$H_2O_2$ Derişiminin Etkisi (Effect of $H_2O_2$ Concentration)**

Heterojen Fenton-benzeri proseslerde; katalitik degradasyon için gerekli  $OH\cdot$  radikali oluşumunun sağlanması ve etkin bir giderimin elde edilebilmesi için, optimum  $H_2O_2$  derişiminin belirlenmesi gerekmektedir.  $H_2O_2$ , katalitik ortamda dominant bir  $OH\cdot$  radikali sağlayıcısı olarak, degradasyon işleminde oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Yetersiz  $H_2O_2$  derişimi, kirletici organik maddenin tamamen degrade olması için gerekli  $OH\cdot$  radikali oluşumunu sağlamazken, fazla miktarda  $H_2O_2$  kullanımı ise işletim (kimyasal) masraflarını ve proses verimini olumsuz etkileyebilmektedir. (Mirzaei ve diğ., 2017). Farklı  $H_2O_2$  derişimlerinde elde edilen % degradasyon verimleri Şekil 10’da sunulmuştur.



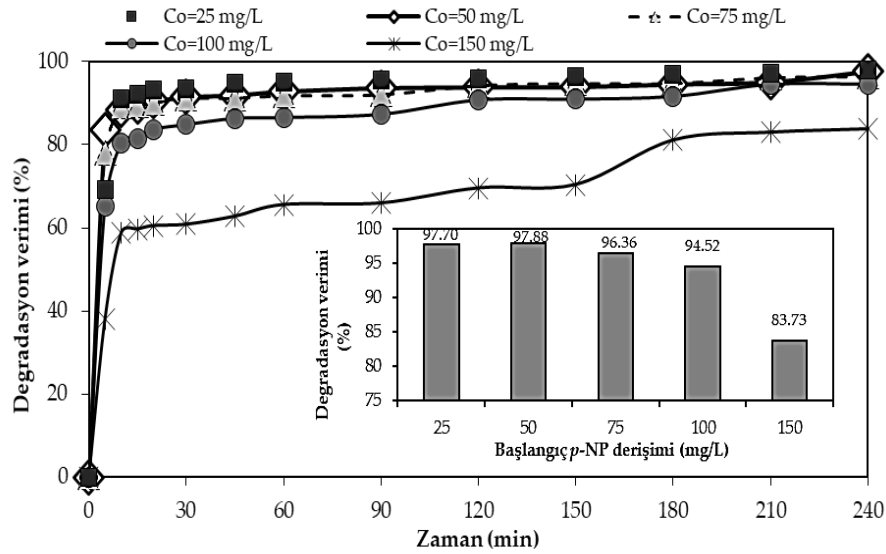
**Şekil 10.** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi etkisi (pH=3,0, C<sub>0</sub>=50 mg/L, X<sub>0</sub>= 1 g/L, T=25°C, t=240 min, Kontrol: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içermeyen sadece katalizör içeren grup)

*Figure 10.* Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration (pH=3.0, C<sub>0</sub>=50 mg/L, X<sub>0</sub>= 1 g/L, T=25°C, t=240 min, Control: Group containing only catalyst without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Şekil 10'da görüldüğü gibi, 20mM – 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişim aralığında %83,98 - %94,68 *p*-NP degradasyon verimi elde edilmiştir. Bu koşullarda 240 dakika reaksiyon süresi sonunda 50 mg/L *p*-NP derişimi için %94,68 degradasyon verimi elde edilmiş; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içermeyen kontrol deneylerinde ise %13,85 *p*-nitrofenol giderimi elde edilmiştir. Şekil 10'a göre en yüksek degradasyon verimi 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde elde edilmiştir. Bu nedenle, optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 100 mM olarak seçilmiştir.

#### Başlangıç *p*-Nitrofenol Derişiminin Etkisi (Effect of Initial *p*-Nitrophenol Concentration)

Başlangıç *p*-NP derişiminin sürece etkisi 25-150 mg/L aralığında araştırılmış; farklı başlangıç *p*-NP derişimleri için zamanla değişen yüzde degradasyon verimleri Şekil 11'de; 240 dakika sonunda elde edilen yüzde degradasyon verimleri ise Şekil 11'in içerisinde sunulmuştur.



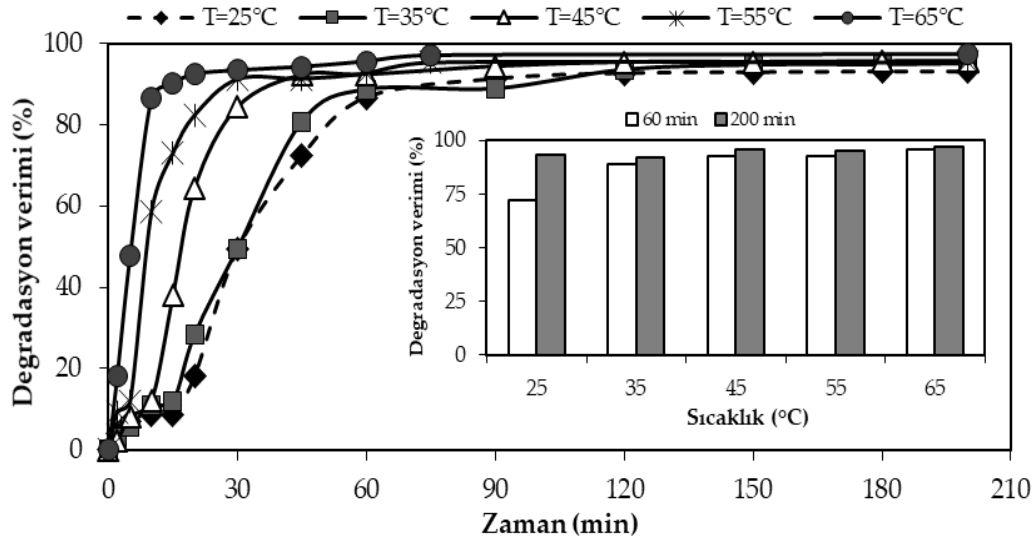
**Şekil 11.** Başlangıç *p*-NP derişimi etkisi (pH=3,0, C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>= 100 mM, X<sub>0</sub>= 1 g/L, T=25°C)

*Figure 11.* Effect of initial *p*-NP concentration (pH=3.0, C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>= 100 mM, X<sub>0</sub>= 1 g/L, T=25°C)

Şekil 11’de görüldüğü gibi, 25 – 100 mg/L *p*-NP derişim aralığında oldukça yüksek degradasyon verimleri elde edilmiştir. 150 mg/L *p*-NP derişimi değerinde ise daha düşük degradasyon verimi (%83,73) elde edilmiştir. Bu durum, OH• radikalının ve OH• radikali süpürücülerinin oluşumunu etkileyen *p*-NP derişimi ile açıklanabilir. Buna göre, bu çalışmada 25 – 100 mg/L *p*-NP derişim aralığında reaksiyon ortamında meydana gelen OH• radikali miktarı, *p*-NP’nin %97,70 – %94,52 degradasyonunu sağlayacak düzeydedir.

#### Sıcaklık Etkisi (Effect of Temperature)

Sıcaklık, organik kirleticilerin Fenton-benzeri sistemlerle gideriminde belirgin bir etkiye sahiptir. Fenton-benzeri proseslerde sıcaklık etkisinin yaklaşık 25°C – 30°C aralığında çalışmasına karşın, bazı araştırmacılar, tekstil atıksularının genellikle 50°C civarında olması ve yüksek sıcaklığın katalizör derişiminin azaltılmasında faydalı olabileceği gibi sebepler nedeniyle, daha yüksek sıcaklıklarda çalışmalar yürütmüşlerdir. Ancak, organik madde degradasyon hızı konusunda farklı katalizörler, farklı katalitik performanslar sergileyebileceği için, spesifik bir optimum sıcaklık değerinin deneysel olarak belirlenmesi gerekmektedir (Mirzaei ve diğ., 2017). Sıcaklığın etkisi 25°C-65°C sıcaklık aralığında araştırılmış; farklı çalışma sıcaklıkları için zamanla değişen yüzde degradasyon verimleri Şekil 12’de; 200 dakika sonunda elde edilen yüzde degradasyon verimleri ise Şekil 12’nin içerisinde sunulmuştur.



Şekil 12. Sıcaklığın *p*-NP degradasyonuna etkisi (pH=3,0, C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>= 100 mM, X<sub>0</sub>=1 g/L, C<sub>0</sub>= 50 mg/L)

Figure 12. Effect of temperature on *p*-NP degradation (pH=3.0, C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>= 100 mM, X<sub>0</sub>=1 g/L, C<sub>0</sub>= 50 mg/L)

Şekil 12’de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklık değerinin 25°C’den 65°C’ye artışı ile % degradasyon verimleri her bir sıcaklık için yaklaşık aynı iken sıcaklık artırıldıkça maksimum degradasyon verimine ulaşma süresi kısalmıştır. Bu nedenle optimum çalışma sıcaklığı 65°C olarak belirlenmiştir.

*p*-Nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri degradasyon ile gideriminde literatürde yer alan bazı çalışmalara örnekler Çizelge 1’de sunulmuştur. Çizelge 1, incelendiğinde bu çalışmada rGO/Fe-CeNPs kompozit malzemesinin katalizör olarak kullanımı ile düşük katalizör derişimi, ve oda sıcaklığı koşullarında 100 mg/L *p*-NP’nin tek kademede etkin bir şekilde giderilebileceği görülmektedir.

**Çizelge 1.** *p*-Nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri degradasyon ile gideriminde süreli yayınlarda yer alan çalışmalarda kullanılan katalizörler ve reaksiyon koşulları

**Table 1.** Catalysts and reaction conditions used in studies in literature on the removal of *p*-Nitrophenol by heterogeneous Fenton-like degradation

Katalizör	Deneysel koşullar				Giderim verimi	Kaynak
	pH	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	t (min)	Diğer koşullar		
Manyetik Fe <sup>0</sup> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /kok	3,1	11,3 mM	120	C <sub>katalizör</sub> =1,3 g/L C <sub>p-NP</sub> = 100 mg/L T = 32°C.	%100	Wan ve diğ., 2017
Nano CuO immobilize edilmiş uçucu kül zeoliti	6,5	2 mL (30 w/v)	180	C <sub>katalizör</sub> = 500 mg/L C <sub>p-NP</sub> =20 mg/L T = 25°C	% 96	Subbuleksh mi ve diğ., 2017
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /çok duvarlı karbon nanotüp	3	3 mM	120	C <sub>katalizör</sub> = 2 mg/L C <sub>p-NP</sub> = 100 mg/L T = 40°C	% 97,16	Tian ve diğ., 2017
Cu doplanmış Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /grafen oksit	3	15 mM	120	C <sub>katalizör</sub> = 0,8 g/L C <sub>p-NP</sub> = 100 mg/L T = 30°C	% 98,4	Liu ve diğ., 2019
Fe/aktif karbon	3	1 g/L	120	C <sub>katalizör</sub> = 2 g/L C <sub>p-NP</sub> = 500 mg/L T = 50°C	% 94	Rodrigues ve diğ., 2017
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> emdirilmiş kaolin	3	97,9 mM	75	C <sub>katalizör</sub> = 1 g/L C <sub>p-NP</sub> = 20 mg/L T = 25°C	% 96,01	Belachew ve diğ.,2020
Fe-ZnNPs/C kompozit malzemesi	3	50 mM	120	C <sub>katalizör</sub> = 0,25 g/L C <sub>p-NP</sub> = 100 mg/L T = 25°C	% 92	Uzunoglu ve diğ.,2019
rGO/Fe-CeNPs	3	100 mM	240	C <sub>katalizör</sub> = 1 g/L C <sub>p-NP</sub> =100 mg/L T = 25°C	% 94,5	Bu çalışma

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, indirgenmiş grafen oksit destekli demir-seryum bimetalik nanopartikül kompozit malzemesinin (r-GO/Fe-CeNPs) sentezi, karakterizasyonu ve *p*-nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile degradasyonunda, katalizör olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Sentezlenen grafen oksitin (GO), Fe-CeNPs bimetalik nanopartiküllerinin ve nihai kompozit malzemenin (rGO/Fe-CeNPs), FT-IR, XRD, SEM analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. rGO/Fe-CeNPs'nin manyetik davranışı VSM analizi ile belirlenmiştir. Karakterizasyon analiz sonuçlarına göre, GO'nun, Fe-CeNPs'nin ve rGO/Fe-CeNPs'nin başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise r-GO/Fe-CeNPs'nin katalizör olarak kullanımı ile heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile sulu ortamdan *p*-nitrofenolün degradasyonunda optimum çevresel koşulların etkisi araştırılmıştır. Heterojen Fenton-benzeri degradasyon için optimum çevresel koşullar; başlangıç pH'sı 3, başlangıç *p*-NP derişimi 50 mg/L, katalizör derişimi 0,5 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi 100 mM ve sıcaklık 65°C olarak belirlenmiştir. Başlangıç *p*-NP derişimi 50 mg/L için, belirlenen optimum koşullarda %90'ın üzerinde degradasyon verimi elde edilmiştir. Sonuç olarak, indirgenmiş grafen oksit destekli demir-seryum bimetalik nanopartikül kompozit malzemesinin *p*-nitrofenolün heterojen Fenton-benzeri reaksiyon ile gideriminde tek kademedeki etkin bir katalizör olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.

**KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGMENT)**

Bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (MEÜ-BAP) tarafından 2020-1-AP7-4088 numaralı AP 7 Hızlı Destek Araştırma Projesi ile desteklenmiştir.



## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Ali, M. M., Mahdi, H. S., Parveen, A., & Azam, A., 2018, "Optical properties of cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles synthesized by hydroxide mediated method", *In AIP Conference Proceedings*, Cilt 1953, Sayı 1, ss. 030044.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K., 2014, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Cilt 2, Sayı 1, ss. 557-572.
- Belachew, N., Fekadu, R., & Ayalew Abebe, A., 2020, "RSM-BBD optimization of Fenton-like degradation of 4-nitrophenol using magnetite impregnated kaolin", *Air, Soil and Water Research*, Cilt 13, ss. 1178622120932124.
- Cihanoğlu, A., Gündüz, G., Dükkancı, M., 2015, "Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites", *Applied Catalysis B-Environmental*, Cilt 165, ss. 687-69.
- Compeán-Jasso, M. E., Ruiz, F., Martínez, J. R., & Herrera-Gómez, A., 2008, "Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis", *Materials Letters*, Cilt 62, Sayı 27, ss.4248-4250.
- Dong, C. D., Huang, C. P., Nguyen, T. B., Hsiung, C. F., Wu, C. H., Lin, Y. L., & Hung, C. M., 2019, "The degradation of phthalate esters in marine sediments by persulfate over iron-cerium oxide catalyst", *Science of The Total Environment*, Cilt 696, ss.133973.
- Ensafi, A. A., Noroozi, R., Zandi, N., & Rezaei, B., 2017, "Cerium (IV) oxide decorated on reduced graphene oxide, a selective and sensitive electrochemical sensor for fenitrothion determination", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Cilt 245, ss. 980-987.
- Erişim., Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008, <http://www.resmigazete.gov.tr>, ziyaret tarihi: 10.09.2021
- Guo, S., Zhang, G., Guo, Y., & Jimmy, C. Y., 2013, "Graphene oxide-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants", *Carbon*, Cilt 60, ss.437-444.
- Johra, F.T., Lee, J. W., & Jung, W. G., 2014, "Facile and safe graphene preparation on solution based platform", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Cilt 20, Sayı 5, ss. 2883-2887.
- Liu, M., Jia, Z., Li, P., Liu, Y., Zhao, M., Yang, Y., ...& Yu, C., 2019, "High Catalytic Activity of Fe<sub>3-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>4</sub>/Graphene Oxide (0 ≤ x ≤ 0.1) Nanocomposites as Heterogeneous Fenton Catalysts for p-Nitrophenol Degradation", *Water, Air, & Soil Pollution*, Cilt 230, Sayı 3, ss.1-15.
- Liu, Q., Zhou, L., Liu, L., Li, J., Wang, S., Znad, H., & Liu, S., 2020, "Magnetic ZnO@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for self-generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toward photo-Fenton-like oxidation of nitrophenol", *Composites Part B: Engineering*, Cilt 200, ss.108345.
- Min, L., Zhang, P., Fan, M., Xu, X., Wang, C., Tang, J., & Sun, H., 2021, "Efficient degradation of p-nitrophenol by Fe@ pomelo peel-derived biochar composites and its mechanism of simultaneous reduction and oxidation process", *Chemosphere*, Cilt 267, ss.129213.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghighat, F., Yerushalmi, L., 2017, "Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes-A review", *Chemosphere*, Cilt 174, ss. 665-688.
- Nor, W. F. K. N., Soh, S. K. C., Azmi, A. A. A., Yusof, M. S. M., & Shamsuddin, M., 2017, "Synthesis and physicochemical properties of magnetite nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as potential solid support for homogeneous catalysts", *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Cilt 2, Sayı 5, ss.768-774.
- Pai, A. R., & Nair, B., 2013, "Synthesis of reduced graphene oxide using novel exfoliation technique and its characterizations", *Journal Of Nano-And Electronic Physics*, Cilt 5, Sayı 2, ss. 02032.
- Rodrigues, C. S., Soares, O. S. G. P., Pinho, M. T., Pereira, M. F. R., & Madeira, L. M., 2017, "p-Nitrophenol degradation by heterogeneous Fenton's oxidation over activated carbon-based catalysts", *Applied Catalysis B-Environmental*, Cilt 219, ss.09-122.
- Ruíz-Baltazar, A., Esparza, R., Rosas, G., & Pérez, R., 2015, "Effect of the surfactant on the growth and oxidation of iron nanoparticles", *Journal of Nanomaterials*, Cilt 2015, ss. 1-8.

- Shahriary, L., & Athawale, A. A., 2014, "Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach", *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, Cilt 2, Sayı 01, ss.58-63.
- Sodipo, B. K., & Azlan, A. A., 2015, "Superparamagnetic iron oxide nanoparticles incorporated into silica nanoparticles by inelastic collision via ultrasonic field: role of colloidal stability", *In AIP Conference Proceedings*, Cilt 657, Sayı 1, ss.100002. AIP Publishing LLC.
- Subbulekshmi, N. L., & Subramanian, E., 2017, "Nano CuO immobilized fly ash zeolite Fenton-like catalyst for oxidative degradation of p-nitrophenol and p-nitroaniline", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Cilt 5, Sayı 2, ss.1360-1371.
- Temel, F., 2020, "Merrifield reçinesine desteklenmiş kaliks[4] aren dinitro türevinin sulu ortamdaki fenolik türlere karşı ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesi", *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 8, Sayı 1, ss.60-70.
- Thomas, N., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C., 2021, "Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 404, ss.124082.
- Tian, X., Liu, Y., Chi, W., Wang, Y., Yue, X., Huang, Q., & Yu, C., 2017, "Catalytic degradation of phenol and p-nitrophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT nanocomposites as heterogeneous Fenton-like catalyst", *Water, Air, & Soil Pollution*, Cilt 228, Sayı 8, ss.1-12.
- Uzunoglu, D., Ergüt, M., & Özer, A., 2019, "Heterojen Fenton-benzeri Reaksiyon ile p-nitrofenolün Degradasyonu İçin Katalizör Geliştirilmesi: Fe-Zn Nps/C Kompozit Malzemesi", *Yuzuncu Yıl University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, Cilt 24, ss.87-89.
- Vasistha, P., & Ganguly, R., 2020, "Water quality assessment of natural lakes and its importance: an overview", *Materials Today: Proceedings*, Cilt 32, Sayı 4, ss. 544-552.
- Zhang, A., Wang, N., Zhou, J., Jiang, P., ve Liu, G., 2012, "Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 201, ss. 68-73.
- Wan, D., Li, W., Wang, G., Lu, L., & Wei, X., 2017, "Degradation of p-Nitrophenol using magnetic Fe/FeO/Coke composite as a heterogeneous Fenton-like catalyst", *Science of the Total Environment*, Cilt 574, ss.1326-1334.
- Wan, Z., & Wang, J., 2016, "Ce-Fe-reduced graphene oxide nanocomposite as an efficient catalyst for sulfamethazine degradation in aqueous solution", *Environmental Science and Pollution Research*, Cilt 23, Sayı 18, ss.18542-18551.
- Wan, Z., Hu, J., & Wang, J., 2016, "Removal of sulfamethazine antibiotics using CeFe-graphene nanocomposite as catalyst by Fenton-like process", *Journal of Environmental Management*, Cilt 182, ss. 284-291.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P., 2016, "A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Cilt 4, Sayı 1, ss.762-787.
- Wen, Z., Lu, J., Zhang, Y., Cheng, G., Huang, S., Chen, J., & Chen, R., 2020, "Facile inverse micelle fabrication of magnetic ordered mesoporous iron cerium bimetal oxides with excellent performance for arsenic removal from water", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 383, ss.121172.



## EKMEK ATIKLARINDAN TERMOPLASTİK NIŞASTA ELDESİ VE DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN İLE HARMANLARININ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

<sup>1</sup>Rumeysa YILDIRIM , <sup>2</sup>Özgenur İNAN , <sup>3</sup>Mehmet KODAL , <sup>4</sup>Güralp ÖZKOÇ 

<sup>1,2,3</sup>Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı, Kocaeli, TÜRKİYE

<sup>3</sup>Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, TÜRKİYE

<sup>4</sup>İstinye Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE

<sup>4</sup>Sabancı Üniversitesi, Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (SUNUM), İstanbul, TÜRKİYE

<sup>1</sup>yildirimrumeysa@gmail.com, <sup>2</sup>inannozgee@gmail.com, <sup>3</sup>mehmet.kodal@kocaeli.edu.tr,

<sup>3,4</sup>guralp.ozkoc@istinye.edu.tr

Received: 13.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 20.12.2021

**ÖZ:** Bu çalışma kapsamında, ekmeğin atıklarının yapısında bulunan nişastanın termoplastik nişastaya (TPS) dönüştürülmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Plastikleştirici olarak su ve gliserol kullanılarak literatürde ilk kez ekmeğin atıklarındaki nişastadan TPS üretilmiştir. TPS'nin mekanik özelliklerinin iyileştirebilmesi için düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile karışımları oluşturulmuştur. LDPE/TPS karışımları çift vidalı laboratuvar ölçekli Xplore model bir mikro-harmanlayıcıda gerçekleştirilmiştir. Harmanlama işleminin akabinde karışımlar, standart test örnekleri elde etmek üzere Xplore model mikro-enjeksiyon cihazı kullanılarak kalıplanmıştır. LDPE/TPS karışımlarının TPS oranına bağlı olarak mekanik, morfolojik, ısıl ve biyobozunurluk özellikleri incelenmiştir. LDPE'nin çekme dayanımı ve kopmada uzama değeri TPS ilavesi ile azalış göstermiştir. LDPE ve TPS arasındaki ara yüzey etkileşimi LDPE/TPS karışımlarında artan miktarda TPS kullanılmasıyla iyileşmiştir. TPS miktarı yüksek olan karışımların biyobozunma sürelerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** TPS, LDPE, Mekanik özellikler, Isıl özellikler, Biyobozunma

### Production of Thermoplastic Starch from Bread Wastes and Investigate the Properties of its Blends with Low Density Polyethylene

**ABSTRACT:** Within the scope of this study, it was aimed to obtain thermoplastic starch (TPS) from bread waste and convert it into qualified products. TPS was produced from bread waste for the first time in the literature. Water and glycerol were used as plasticizers. To improve the mechanical properties of TPS, blends of low-density polyethylene (LDPE)/TPS were produced. LDPE/TPS blends were carried out in a twin screw lab-scale Xplore model micro-compounder. After blending process, LDPE/TPS blends were injection-molded using an Xplore model micro-injection molding device to obtain standard test samples. Mechanical, morphological, thermal, and biodegradable properties of LDPE/TPS blends were investigated depending on the TPS ratio. Tensile strength and elongation at break of LDPE decreased with the addition of TPS. The interfacial interaction between LDPE and TPS improved with the use of increasing amounts of TPS in LDPE/TPS blends. It was observed that the biodegradation times of the blends decreased at high TPS loading levels.

**Keywords:** TPS, LDPE, Mechanical Properties, Thermal Properties, Biodegradability

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Plastiklerin hafiflik, şekillendirme kolaylığı, korozyona dayanıklılık, düşük maliyet ve elektriksel yalıtkanlık gibi özellikleri, plastik malzemelere olan talebin ve dolayısıyla plastik tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte bu malzemelerin çoğunluğunun biyobozunur özellikte olmaması ciddi bir çevresel problemini de beraberinde getirmektedir. Günümüzde katı atıkların %40'a yakını sentetik polimerlerden üretilen malzemeler oluşturmaktadır. Günümüzde plastik kullanımının artmasıyla birlikte bilim insanları ve endüstri, çevre dostu ve geri dönüştürülebilir ürünlerle çalışmaya odaklanmışlardır. Bu sebeple doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerlere olan ilgi son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Ekmek israfı, günümüzde yaşanan en önemli toplumsal sorunlardan birisidir. Yanlış saklama koşulları ve ekmeğin gereğinden fazla miktarda satın alınıp tüketilmemesi, ekmeğin bayatlamasına yol açmaktadır. Bayatlama sonucunda hala sağlıklı ve yenilebilir olmasına rağmen tonlarca ekmek çöpe atılmaktadır. Bu durum aynı zamanda milli gelirin de çöpe atılmasına sebep olmaktadır. Toprak Mahsulleri Ofisi (TMO)'nin yaptığı araştırmaya göre, Türkiye'de toplam günlük ekmek üretimi 101 milyon; tüketimi ise 95 milyon olup bunun 6 milyonu israf edilmektedir. TMO'nun yaptığı bu çalışmada ekmek israfının Türkiye ekonomisine olan yükü yıllık 1,546 milyar TL olarak belirlenmiştir (Türkiye İsrar Raporu, 2018).

Bayatlama, mikroorganizmaların neden olduğu değişikliklerin dışında kalan ve tüketicilerin beğenisini azaltan ekmek içinin katılaşması, kabuk gevrekliğinin sona ermesi ve taze ekmek aromasının kaybolması olarak tanımlanabilir (Ercan, 1985). Bununla birlikte, bayatlama sonucu ekmekte bulunan nişastada kimyasal bir değişim gerçekleşmemektedir. Bu sayede bayat ekmek, insan sağlığına herhangi bir zararı olmadan başka bir şekilde değerlendirilerek tekrar kullanılabilir.

Geleneksel olarak ekmek; un, su, tuz ve mayadan oluşmaktadır. Ekmekte bulunan buğday ununda yaklaşık %85 oranında nişasta bulunmaktadır. Nişasta; mısır, buğday ve patates gibi bitkilerde bulunan doğal bir polimerdir. Ayrıca, granüllü yapısı, düşük maliyeti, bol bulunması ve termoplastik özelliği sayesinde, termoplastik nişasta (TPS) gibi biyobozunur polimerler için oldukça uygun bir hammadde (Çelik, 2008). Ancak, nişastanın sahip olduğu moleküller arası bağlar ve hidrojen bağları nedeniyle termoplastik bir malzeme gibi işlenebilmesi çok zordur. Bu bağları kırmak için su, gliserol, sitrik asit gibi plastikleştiriciler kullanılabilir (Can, 2017). Plastikleştirici, nişasta granülleri arasına nüfuz ederek kristal yapıların dağılmasını sağlar ve nişasta eriyik hale geçerek amorf bir morfolojiye ulaşır (Karagöz, 2012). Böylece, plastikleştirici eklenmesiyle esneklik ve proses edilebilirlik artar. Nişasta ve plastikleştiricinin uygun oranlarda karıştırılmasıyla TPS elde edilmektedir. TPS; geri dönüştürülebilir olması ve düşük maliyet özelliklerinden dolayı başta ambalaj ve film sektörü olmak üzere eşya ve eczacılık gibi birçok sektörde uygulama alanı bulmaktadır. Termoplastik nişastanın mekanik özelliklerini iyileştirmek için polietilen (PE) başta olmak üzere polimerlerle karışımlarının oluşturulması yaygın olarak kullanılan yöntemler arasındadır (Khan ve diğ., 2017.).

Sabetzabeh ve arkadaşları 2015 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, ambalaj sektöründe kullanılmak üzere yüksek TPS içeriğine sahip LDPE/lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)/TPS filmleri hazırlamışlardır. Karıştırma işlemi çift vidalı bir ekstrüderde hazırlandıktan sonra şişirme yöntemi ile örnekler elde edilmiştir. Çalışmada uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılansız polietilen (PE-g-MAH) kullanılmıştır. Yazarlar, TPS'nin PE matris içerisinde homojen olarak dağıldığını ve nişastanın LLDPE'nin kristallenme davranışını iyileştirdiğini ifade etmişlerdir (Sabetzabeh ve diğ., 2015).

Gonzales ve arkadaşları geri dönüştürülmüş TPS/LDPE karışımlarının özelliklerini tek basamaklı ekstrüzyon ile üretilmiş TPS/LDPE örnekleri ile karşılaştırmışlardır. Tek basamaklı ekstrüzyon ile üretilen örneklerin yüksek oranda anizotropi davranışı sergilediklerini tespit etmişlerdir. Tekrarlı ekstrüzyona maruz bırakılmış örneklerde TPS taneciklerinde herhangi bir faz birleşmesi olmadığını gözlemlemişlerdir (Gonzales ve diğ., 2003).

St-Pierre ve arkadaşları; buğday nişastası ve plastikleştirici olarak gliserol kullanarak LDPE/TPS ve LLDPE/TPS karışımları üretmişlerdir. LDPE matrisine kütlece %8 ve %36 TPS eklenmesiyle birlikte, dağılan faz olan TPS'nin sayıca ortalama çapının sırasıyla 4 µm ve 18 µm olduğunu tespit etmişlerdir.

Yüksek TPS yükleme oranlarında dahi herhangi bir uyumlaştırıcı kullanmadan yüksek kopmada uzama değerleri elde edildiğini ifade etmişlerdir (St-Pierre ve diğ., 1997).

Bikiaris ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; LDPE/TPS karışımlarında ara yüzey uyumluluğunu artırmak için LDPE/TPS karışımlarına uyumlaştırıcı olarak PE-g-MA eklemiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçlarından PE-g-MA'nın, TPS ve LDPE arasında düzenli bir faz morfolojisi oluşturduğu elde edilmiştir. Ayrıca, mekanik özelliklerde de bir artış gözlenmiştir. PE-g-MA ile uyumlaştırılmış LDPE/TPS karışımının, uyumlaştırılmamış LDPE/TPS karışımına kıyasla daha düşük bir bozunma davranışı gösterdiği tespit edilmiştir (Bikiaris ve diğ., 1998).

Bu çalışmada plastikleştirici olarak su ve gliserol kullanılarak literatürde ilk kez atık ekmeklerden TPS elde edilmiştir. Elde edilen TPS'nin fiziksel özelliklerini iyileştirebilmek için LDPE/TPS karışımları hazırlanmıştır. Örnekler laboratuvar ölçekli bir mikro-harmanlayıcıda eriyik olarak harmanlanmıştır. LDPE/TPS karışımlarına ekstrüzyon aşamasında prosesi kolaylaştırmak için lubrikant, oksidasyonu önlemek için ise antioksidan ilave edilmiştir. Elde edilen LDPE/TPS karışımlarının mekanik, ısıl, morfolojik ve biyobozunurluk özellikleri incelenmiştir.

## MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

### Malzemeler (Materials)

Bayat ekmek atıkları Kocaeli Üniversitesi yemekhanesinden temin edilmiştir. Plastikleştirici olarak kullanılan gliserol, Riedel-de Haen firmasından tedarik edilmiştir. Gliserole ilave olarak plastikleştirici olarak saf su da kullanılmıştır. LDPE (LDPE PG 7008), DOW firmasından temin edilmiştir. Irganox 1010 ve Irgafos 168 antioksidan olarak kullanılmış ve BASF firmasından tedarik edilmiştir. Lubrikant olarak kullanılan poliolefinik yağ, Octopus PW 522, Petroyağ firmasından temin edilmiştir.

### Örneklerin Hazırlanması (Preparation of Samples)

Eriyik harmanlama öncesi ekmek atıkları 80°C'de 24 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulmuştur. Ekstrüdere besleme öncesinde kütlece %45 saf su, %36 ekmek atığı ve %19 gliserol ön karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve 30 dakika oda sıcaklığında bekletilmiştir. 15 ml hacimli ve çift vidalı Xplore marka mikro-harmanlayıcı kullanılarak hazırlanan karışımdan TPS elde edilmiştir. Mikro harmanlayıcı proses koşulları; 125°C kovan sıcaklığı, 100 rpm vida hızı ve 30 saniye karıştırma süresi şeklindedir. Daha sonrasında, elde edilen TPS aynı proses koşullarında LDPE ile harmanlanmıştır. Harmanlama işleminin hemen ardından karışımlar 12 ml hacimli Xplore marka mikro-enjeksiyon cihazı kullanılarak standart test çubukları elde etmek üzere kalıplanmıştır. Mikro-enjeksiyon kalıplama proses koşulları; 25°C kalıp sıcaklığı ve 8 bar kalıplama basıncı şeklindedir. Hazırlanan LDPE/TPS harmanlarının kütlece bileşen oranları Çizelge 1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** LDPE/TPS harmanlarının bileşim oranları

*Table 1. Compositions of LDPE-TPS blends*

Örnek	LDPE (%wt)	TPS (%wt)	Poliolefinik Yağ (%wt)	Irganox (%wt)	Irgafos (%wt)
LDPE	99,70	0	0,10	0,10	0,10
75LDPE/25TPS	74,78	24,93	0,10	0,10	0,10
50LDPE/50TPS	49,85	49,85	0,10	0,10	0,10

### Karakterizasyon (Characterization)

#### Çekme Testi (Tensile Test)

Enjeksiyonlu kalıplama ile kalıplanmış harmanların çekme testleri ISO 37 standardına uygun olarak Tip 2 örnek geometrisi kullanılarak 10 mm/dak çekme hızında Instron marka Universal Tester (Model 3345) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tip 2 tür numune standarda da ifade edildiği gibi “kaşık” şeklinde bir numunedir. Tip 2 tür numunesinin toplam uzunluğu ilgili standartta da belirtildiği üzere 75 mm olup dar bölümü  $4\pm 0,1$  mm genişliğe,  $2\pm 0,2$  mm ve  $25\pm 1$  mm uzunluğa sahiptir. Elde edilen gerilme-gerinim eğrilerinden örneklerin çekme dayanımı, kopmada uzama ve Young modülü değerleri elde edilmiştir.

#### Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Scanning Electron Microscope)

Örneklerin çekme testi sonrasında kopan yüzeylerinin morfolojileri QUANTA 400F Field Emission marka SEM cihazı ile incelenmiştir. SEM analizi öncesinde örnekler altın/paladyum alaşımı ile kaplanmıştır. SEM görüntülerinden fazlar arası etkileşimler ve faz boyutları incelenmiştir.

#### Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Differential Scanning Calorimetry)

Örneklerin ısıl özellikleri Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Analizler, azot gazı altında örneklerin  $25^{\circ}\text{C}$ 'den  $225^{\circ}\text{C}$ 'ye  $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$  hızla ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir.

#### Termal Gravimetrik Analiz (TGA) (Thermal Gravimetric Analysis)

Örneklerin ısıl kararlılıklarını belirlemek için Mettler Toledo TGA1 cihazı kullanılmıştır. Analizler azot atmosferinde  $20^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$  ısıtma hızı ile örneklerin  $25^{\circ}\text{C}$ 'den  $600^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

#### Temas Açısı Testi (Contact Angle Test)

Örneklerin hidrofilik/hidrofobik özelliklerinin belirlenmesi için Attension Theta Lite model cihaz kullanılarak oda sıcaklığında temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Gösterge sıvısı olarak distile su kullanılmıştır.

#### Su Absorbsiyonu Testi (Water Absorption Test)

Su absorpsiyonu testlerinden önce örnekler  $80^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulmuş ve ardından soğuması için desikatöre alınmıştır. Daha sonra örneklerin kuru ağırlıkları tartılmış ve bütün örnekler  $23^{\circ}\text{C}$ 'deki distile suya daldırılmışlardır. Örnekler 1 saat sonunda sudan çıkarılmış, bir bez ile hafifçe silinmiş ve ıslak ağırlıkları tartılmıştır. Bu işlem birkaç kez tekrarlanmıştır. Absorblanan su miktarları Eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%W_{ab} = \frac{w_{ıslak} - w_{kuru}}{w_{kuru}} * 100 \quad (1)$$

Burada  $w_{ıslak}$  ıslak örneğin ağırlığını,  $w_{kuru}$  kuru örneğin ağırlığını ve  $w_{ab}$  ise absorbe edilen su miktarını göstermektedir.

#### Biyobozunurluk Testi (Biodegradability Test)

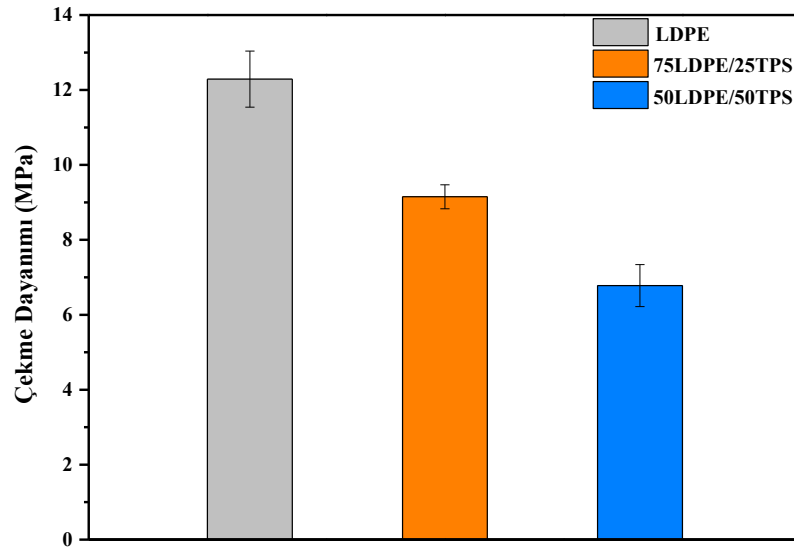
Örneklerin biyobozunma testleri ASTM D5338 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Biyobozunma testlerinde çekme test çubuklarının uç kısımları kesilerek bir kese içerisine konulmuş ve

toprağın 30 cm altına gömülmüştür. Test için kullanılan kompost ortamı; bitkisel atıklar, saman ve at gübresinden oluşmaktadır. Toprağın nem içeriği yaklaşık %70 olarak belirlenmiştir. Örnekler karanlık bir ortamda ve yaklaşık  $30\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de ve  $8,5\pm 0,5$  pH'da toprak altında bekletilmiştir. Biyobozunma testi toplam 21 gün boyunca sürmüştür ve her 7 günde bir kütle kayıpları ölçülmüş ve örneklerin görüntüleri alınmıştır. Test öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri ve kütle kayıpları karşılaştırılarak örneklerin biyobozunurlukları hakkında bilgi edinilmiştir.

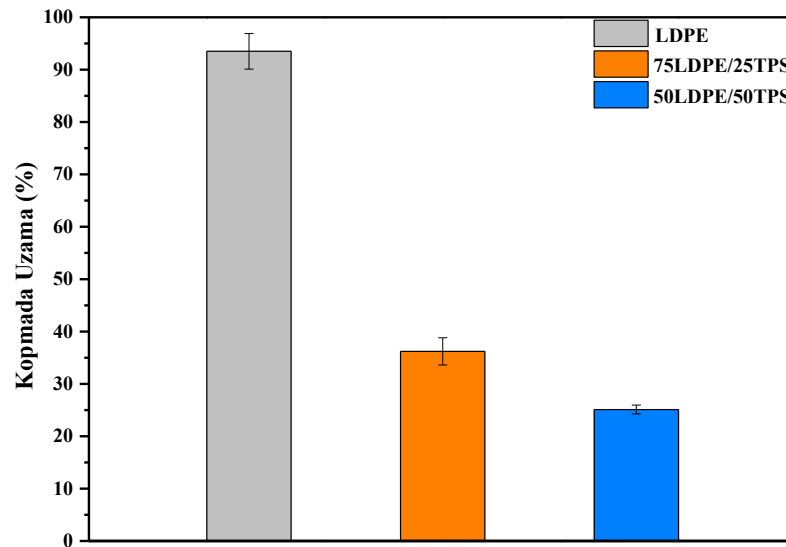
## SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSIONS)

### Çekme Testi Sonuçları (Results of Tensile Test)

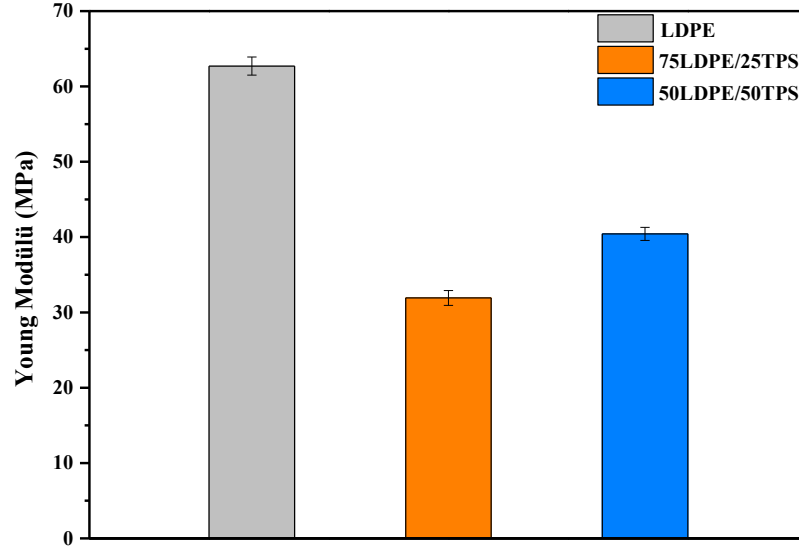
Saf LDPE ve LDPE/TPS harmanlarının çekme dayanımı, kopmada uzama ve Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 1 – Şekil 3 arasında gösterilmektedir. Çekme testi sonucunda elde edilen veriler ise Çizelge 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Örneklerin çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler  
Figure 1. The changes in tensile strength values of samples



Şekil 2. Örneklerin kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler  
Figure 2. The changes in elongation at break values of samples



Şekil 3. Örneklerin Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler

Figure 3. The changes in Young modulus values of samples

Çizelge 2. Örneklerin mekanik özellikleri

Table 2. Mechanical properties of samples

Örnek	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young Modülü (MPa)
LDPE	12,08±0,75	93,91±3,4	62,73±1,20
75LDPE/25TPS	8,71±0,32	35,51±2,6	31,92±0,98
50LDPE/50TPS	6,78±0,56	31,69±0,85	40,42±0,87

Polimer karışımlarında mekanik özellikleri etkileyen temel parametreler, dağılan fazın tanecik boyutu ve fazlar arası etkileşimdir. Bu durum kararlı bir faz morfolojisinin elde edilebilmesinde kritik bir öneme sahiptir. Polimer karışımlarında bileşenlerin polariteleri farklıysa ve iki faz arasında hidrojen bağları gibi güçlü ikincil etkileşimler yoksa polimer karışımını oluşturan bileşenler arası ara yüzey etkileşimi yeterli seviyede olmamakta ve bu durum mekanik özellikler başta olmak üzere malzeme özelliklerinin kötüleşmesine neden olmaktadır (Yamak, 2016).

Şekil 1 ve Şekil 2'den görüleceği üzere LDPE/TPS harmanlarının çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri TPS oranının artmasıyla birlikte bir azalış göstermektedir. Bu durum, LDPE'nin apolar ve TPS'nin ise polar fazda olmalarından yani kimyasal olarak uyumsuz olmalarından kaynaklanmaktadır. Böylece fazlar arasında herhangi bir ara yüzey etkileşimi oluşmamaktadır (Bikiaris ve diğ., 1998). Polimer harmanlarının morfolojisi, örneklerin mekanik özelliklerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir (Shujun ve diğ., 2005). Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde de tartışıldığı üzere, SEM analiz sonuçları dağılan faz olan TPS'nin sürekli faz olan LDPE içinde homojen bir şekilde dağılmadığını göstermiştir. Bu bulgular, LDPE ve TPS ara yüzey etkileşiminin yeterli seviyede olmadığını ve azalan mekanik özelliklerin nedenini doğrulamaktadır (Yamak, 2016).

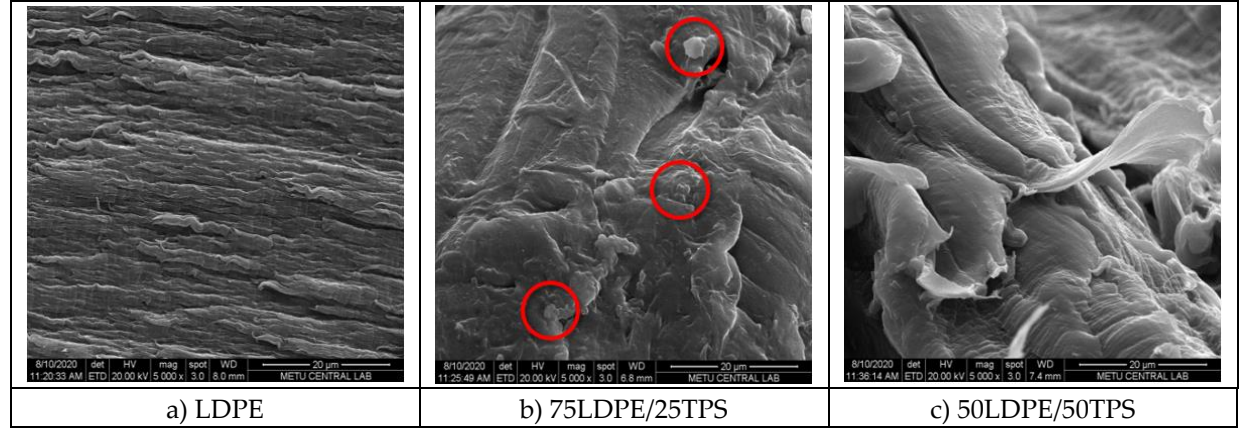
Benzer bulgular Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimlerde de görülmektedir. LDPE/TPS karışımlarının Young modülü değerleri saf LDPE'ye kıyasla daha düşük değerler sergilemiştir. Benzer bulgular literatürde de görülmektedir (St-Pierre ve diğ., 1997). Çizelge 2'den görüleceği üzere, saf LDPE, 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/50TPS örneklerinin Young modülü değerleri sırasıyla 62,73 MPa, 31,92 MPa ve 40,42 MPa'dır (Şekil 3). TPS miktarının artmasıyla birlikte, Young modülü değerlerinde meydana



gelen artış LDPE varlığında TPS fazının kristalitesinde meydana gelen artışa bağlanabilir. Bu durum, DSC analiz sonuçlarında ele alınmıştır.

#### Morfoloji Analiz Sonuçları (Results of Morphological Analysis)

Örneklerin faz morfolojileri ve TPS ve LDPE arasındaki ara yüzey etkileşimini incelemek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. LDPE ve LDPE/TPS harmanlarının SEM görüntüleri Şekil 4'te gösterilmektedir.



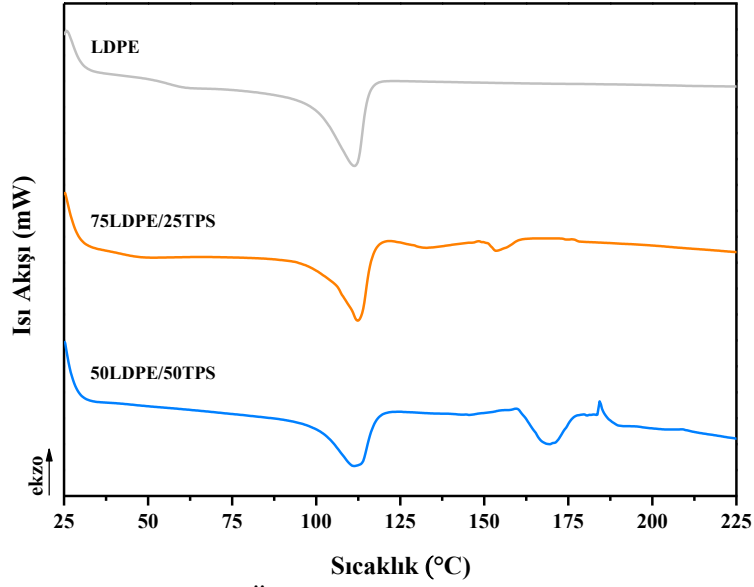
Şekil 4. Örneklerin SEM görüntüleri (büyütme oranı x5000)

Figure 4. SEM images of samples (magnification 5000x)

Şekil 4(a)'dan görüleceği üzere, saf LDPE yumuşak bir yüzey morfolojisine sahiptir. Elde edilen fibrilli morfolojik yapı çekme testi esnasında LDPE'nin plastik deformasyona uğradığını göstermektedir. LDPE içerisine kütlece %25 TPS ilavesi ile birlikte LDPE içerisinde küresel yapıda TPS'ye ait tanecikler göze çarpmaktadır. TPS fazının ortalama tanecik boyutunun ( $d_{AVG}$ ) ise  $1,84 \mu m$  olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4(b)). Elde edilen bu iki fazlı morfolojik yapı LDPE ve TPS'nin ara yüzey geriliminin yüksek olduğunu ve fazlar arasındaki etkileşimin yetersizliğini göstermektedir. Daha önceden de ifade edildiği gibi LDPE ve TPS'nin polarite farklılıkları bu duruma neden olmaktadır (Mazerolles ve diğ., 2019). Ara yüzeydeki bu zayıf yapışma çekme testi sonuçlarında da görüldüğü gibi mekanik özelliklerin saf LDPE ile kıyaslandığında daha düşük olmasına yol açmıştır (Ocelić Bulatović ve diğ., 2019). Bununla birlikte, TPS oranının kütlece %50'ye çıkarılmasıyla birlikte belirgin bir faz ayrımı tespit edilmemiş, eş süreklili bir faz morfolojisinin oluştuğu görülmüştür.

#### Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analiz Sonuçları (Results of Differential Scanning Calorimeter Analyses)

Saf LDPE, 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/25TPS örneklerinin DSC termogramları Şekil 5'te, DSC termogramlarından elde edilen veriler ise Çizelge 3'te verilmiştir.



Şekil 5. Örneklerin DSC termogramları

Figure 5. DSC thermograms of samples

Çizelge 3. Örneklerin DSC sonuçları

Table 3. DSC results of samples

Örnek	$T_{m,LDPE}$ (°C)	$\Delta H_{m,LDPE}$ (J/g)	$T_{m,TPS}$ (°C)	$\Delta H_{m,TPS}$ (J/g)
LDPE	112,11	94,33	-	-
75LDPE/25TPS	111,86	60,58	153,25	3,28
50LDPE/50TPS	110,88	47,97	169,04	20,97

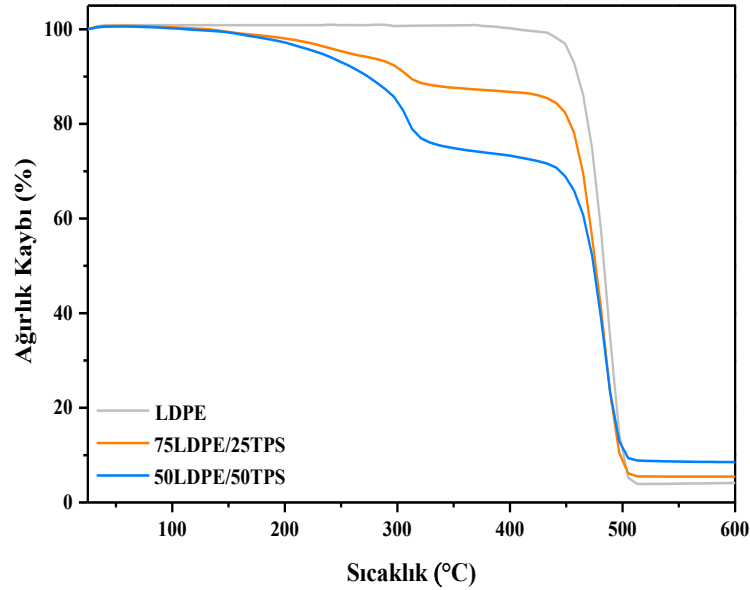
Şekil 5'ten görüleceği üzere, saf LDPE 112,11°C'de bir erime davranışı sergilemiştir. LDPE'ye TPS ilave edilmesiyle LDPE'nin erime sıcaklığında ( $T_{m,LDPE}$ ) belirgin bir değişiklik meydana gelmemiştir (Çizelge 3). Ancak, LDPE/TPS harmanlarında saf LDPE'den farklı olarak ikinci bir erime endotermi daha görülmektedir. Bu entalpik değişim TPS kristallerinin erimesinden kaynaklanmaktadır. LDPE/TPS karışımlarında iki farklı erime sıcaklığının gözlemlenmesi de bileşenlerin karışamaz karakterde olduğunun ve aralarında faz ayrımı gerçekleştiğinin bir diğer göstergesidir (Pushpadass ve diğ., 2010).

LDPE'ye TPS eklenmesi ile birlikte LDPE'nin erime entalpisinde ( $\Delta H_{m,LDPE}$ ) bir azalış ancak TPS'nin kütlece %50 olduğu durumda TPS'nin erime entalpisini ( $\Delta H_{m,TPS}$ ) değerinde bir artış görülmektedir. Elde edilen bu bulgular, LDPE fazının TPS için bir çekirdeklendirici ajan gibi davrandığını göstermektedir. TPS'nin daha kolay kristallenebilmesi ile birlikte ise LDPE'nin kristal morfolojisi daha düzensiz bir hal almış ve bu durum TPS varlığında LDPE'nin daha düşük erime entalpisini değerleri sergilemesine neden olmuştur. (Sabetzabeh ve diğ., 2015).

#### Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları (Results of Thermal Gravimetric Analyses)

Şekil 6'da saf LDPE ve LDPE/TPS harmanlarının TGA eğrileri verilmiştir. Saf LDPE'nin ısı dayanımının LDPE/TPS harmanlarına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Saf LDPE'nin tek basamaklı bir bozunma davranışı sergileyerek, 465°C'de bozunmaya başladığı görülmektedir. Bununla birlikte 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/50TPS karışımlarının bozunmasının çoklu basamakta gerçekleştiği görülmektedir. LDPE/TPS karışımlarında yaklaşık 100°C'lerde gerçekleşen ilk bozunma basamağı su

kaybına karşılık gelirken, 200°C civarında oluşan ikinci bozunma basamağı gliserolün bozunma sıcaklığını temsil etmektedir. Nişastanın ısıl bozunması ise 300-400°C arasında gerçekleşmektedir. Son basamak ise LDPE'nin bozunma sıcaklığına karşılık gelmekte olup, yaklaşık 450°C'lerde gerçekleşmektedir (Can, 2017; Mazerolles ve diğ., 2019). Çizelge 4'teki sonuçlar incelendiğinde; LDPE içerisinde TPS miktarı arttıkça, %5 ve %10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıklarının ( $T_{d,5}$  ve  $T_{d,10}$ ) azaldığı görülmektedir. TGA eğrilerinden elde edilen bulgular, LDPE'ye TPS ilavesi ile birlikte LDPE'nin ısıl kararlılığının azaldığını göstermektedir. Ayrıca artan TPS miktarı ile kül miktarının giderek arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, TPS'de bulunan ve aynı zamanda karbonhidrat olan nişastanın daha yüksek kül miktarına sebep olması ile açıklanabilir (Can, 2017).



Şekil 6. Örneklerin TGA termogramları

Figure 6. TGA thermograms of samples

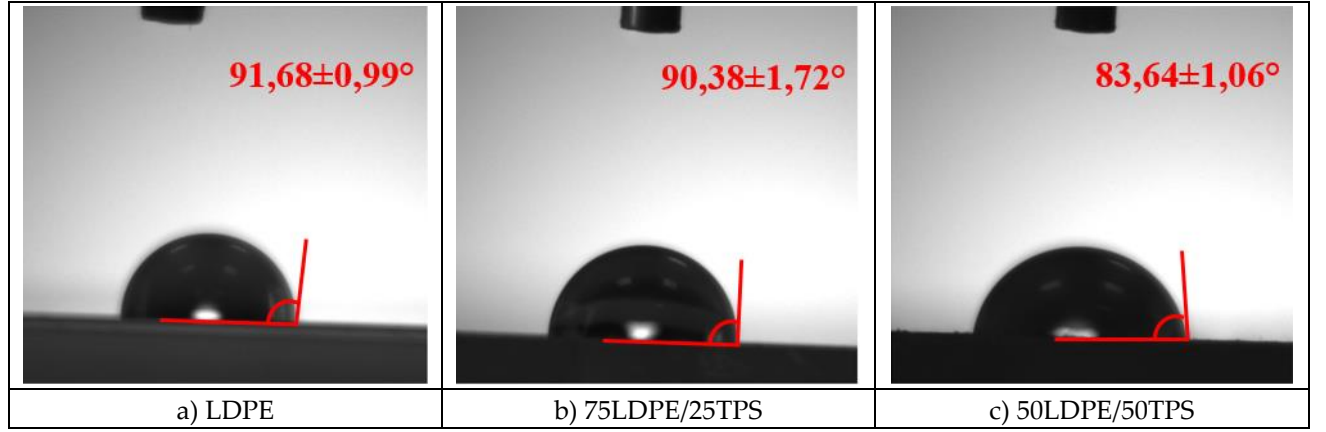
Çizelge 4. Örneklerin TGA sonuçları

Table 4. TGA results of samples

Örnek	$T_{d,5}$ (°C)	$T_{d,10}$ (°C)	$T_{d,max}$ (°C)	Kül Miktarı (%)
LDPE	452,92	460,83	485,70	4,47
75LDPE/25TPS	256,00	307,80	480,62	5,46
50LDPE/50TPS	232,09	271,08	481,77	8,51

#### Temas Açısı Testi Sonuçları (Results of Contact Angle Tests)

Örneklerin hidrofili özelliklerinin belirlenmesi için yapılan temas açısı testi sonunda elde edilen ortalama temas açısı değerleri ve görüntüleri Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Örneklerin temas açısı ölçümü görüntüleri

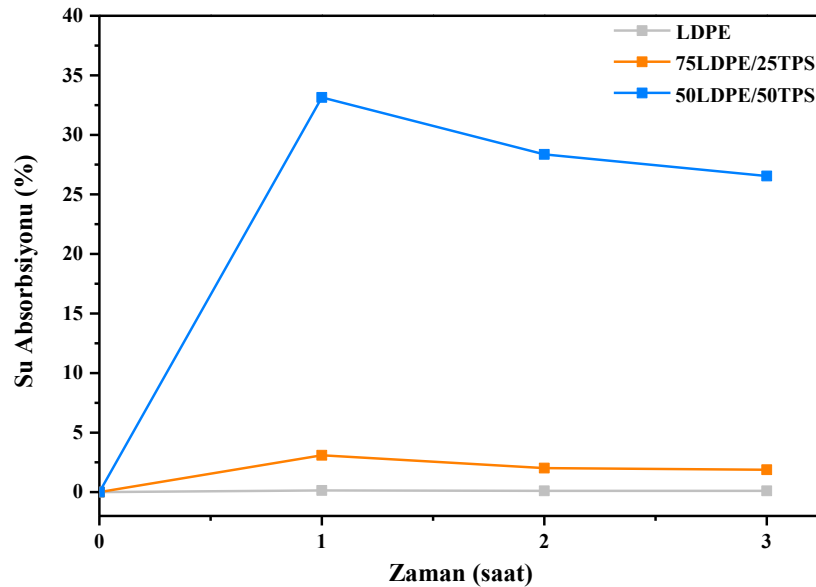
Figure 7. Images of contact angles of samples

Örnek yüzeyindeki su damlasının ortalama temas açısı değeri arttıkça, yüzey daha hidrofobik bir karaktere sahip olmaktadır. Temas açısı değeri yüzeyin kimyasal bileşimden önemli derecede etkilenmektedir. Şekil 7’de verilen sonuçlar incelendiğinde; saf LDPE, 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/50TPS örneklerinin ortalama temas açısı değerleri sırasıyla  $91,68\pm 0,99^\circ$ ,  $90,38\pm 1,72^\circ$  ve  $83,64\pm 1,06^\circ$  olarak elde edilmiştir. LDPE/TPS karışımlarında TPS miktarının artmasıyla örneklerin ıslanabilirlik özelliği artmıştır. Bu sonuç, hidrofobik özellik gösteren LDPE’ye hidrofilik özellikteki TPS ilave edilmesinin, örnek yüzeylerinde fizikokimyasal değişiklikler meydana getirdiğini göstermektedir (Yamak, 2016).

#### Su Absorbsiyonu Testi Sonuçları (Results of Water Absorption Test)

Örneklerin absorblayabilecekleri su miktarlarını ve nemli ortamdaki davranışlarını incelemek için yapılan su absorpsiyonu testi sonucunda zamana karşı elde edilen veriler Şekil 8’de ve yüzde su absorpsiyon değerleri ise Çizelge 5’te verilmiştir.

TPS hidroskopik yapısı nedeniyle su varlığında aşırı derecede şişebilmektedir. LDPE ise hidrofobik yapısı nedeniyle suya karşı yüksek direnç gösterir. TPS üretiminde kullanılan ekmek atıklarında bulunan nişasta hidroksil grubu içermektedir ve su ile hidrojen bağı oluşturabilmektedir. Bu sebeple örneklerin su absorpsiyon özelliklerinin araştırılması oldukça önemlidir (Ocelić Bulatović ve diğ., 2019).



Şekil 8. Zamana karşı su absorpsiyonu grafiği

Figure 8. Water absorption versus time

**Çizelge 5.** Örneklerin yüzde su absorpsiyon değerleri*Table 5. Percent water absorption values of samples*

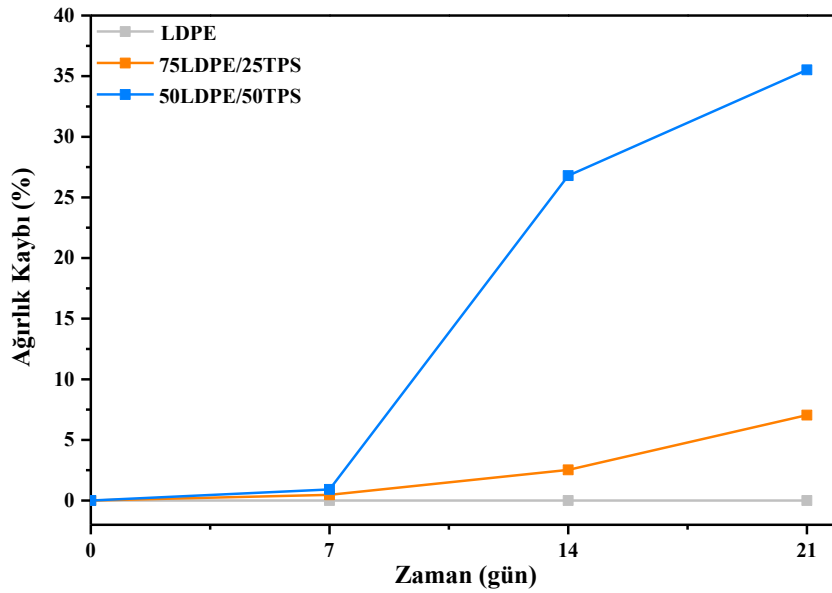
Örnek	%W <sub>ab</sub>
LDPE	0,15±0,01
75LDPE/25TPS	3,10±0,12
50LDPE/50TPS	33,15±0,98

Sonuçlar incelendiğinde; saf LDPE, 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/50TPS örneklerinin sırasıyla %0,15±0,01, %3,10±0,12 ve %33,15±0,98 su absorbladıkları görülmektedir. Örneklerin yüzde su absorpsiyon değerlerinin harmandaki TPS miktarı ile doğru orantılı olduğu anlaşılmıştır. Diğer bir ifadeyle, harmandaki TPS miktarı arttıkça yüzde su absorpsiyon değerleri artmaktadır. Bu artışın sebebi; LDPE/TPS karışımlarındaki hidrofilik karakterdeki TPS'nin hidroksil gruplarıyla su molekülleri arasında hidrojen bağları oluşturması ve dolayısıyla örneklerin su absorpsiyonunu kolaylaştırmasıdır. (Sabetzabeh ve diğ., 2015). En yüksek su absorpsiyonu değeri beklendiği üzere 50LDPE/50TPS harmanında elde edilmiştir. Bu durum nişasta moleküllerinin suyu absorbe etme yeteneğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Örneklerin su absorblama miktarlarında zamanla bir azalma olduğu görülmektedir. Bu azalma; harmanda bulunan TPS'nin su etkisiyle parçalanmasından kaynaklanmaktadır. Su absorpsiyonu polimerik örneklerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir (Ocelić Bulatović ve diğ., 2019). Dolayısıyla, 50LDPE/50TPS harmanının daha düşük mekanik özellikler sergilemesi bu duruma da bağlanabilir.

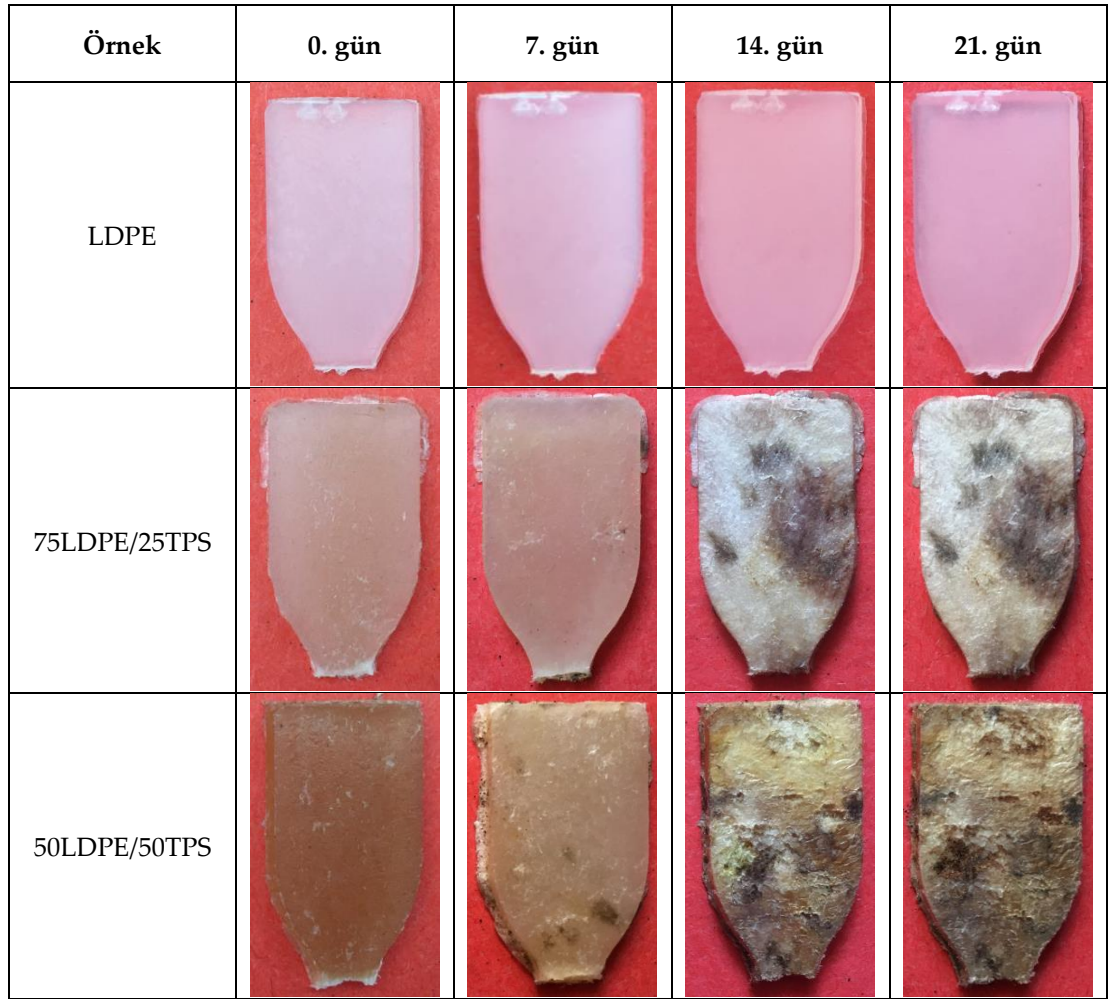
#### Biyobozunurluk Testi Sonuçları (Results of Biodegradability Test)

Kompost ortamında örneklerin zamana karşı kütlelerinde meydana gelen değişim Şekil 9'da ve örnek yüzeylerinde meydana gelen değişimlerin görüntüleri ise Şekil 10'da verilmiştir.

**Şekil 9.** Zamana karşı ağırlık kaybı grafiği*Figure 9. Weight loss versus time*

Şekil 9'dan görüleceği üzere, kompost ortamında en yüksek ağırlık kaybının %35,52 ile 50LDPE/50TPS örneğinde gerçekleşmektedir. 75LDPE/25TPS örneğinde ise %7,05'lik bir ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Saf LDPE'de beklendiği gibi hiçbir kütle kaybı olmamıştır. Ayrıca, harmanlardaki TPS miktarı arttıkça örneklerdeki ağırlık kaybının arttığı görülmüştür. Ortamda bulunan mikroorganizma miktarı, pH, sıcaklık, mineral madde miktarı, nem ve degrade olan örneğin hidrofilik özellikleri biyobozunma prosesini önemli derecede etkileyen parametrelerdir (Nguyen ve diğ., 2016). TPS'nin hidrofilik yapıda olması nedeniyle mikroorganizmalar tarafından parçalanması kolaylaşmaktadır. Bu durum, artan TPS miktarı ile örneklerin zamanla biyobozunma hızının artmasına neden olmuştur.

Şekil 10'da verilen biyobozunma görüntüleri incelendiğinde; örneklerin biyobozunurluklarının harmandaki TPS miktarı ile doğrudan bağlı olduğu görülmektedir. 14. gün sonunda; 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/50TPS örneklerinde büyük miktarda biyobozunma gözlenmiştir. 21. gün sonunda; saf LDPE örneğinin yüzey görüntüsünde gözle görülen hiçbir değişim gerçekleşmemiştir. Bu durum, LDPE'nin hidrofobik karakterde olmasından ve ayrıca mikrobiyal parçalanmaya karşı oldukça dayanıklı olmasından ileri gelmektedir (Weiland ve diğ., 1995) 75LDPE/25TPS ve 50LDPE/50TPS örneklerinin yüzeylerinde ise örneklerdeki TPS miktarına bağlı olarak çeşitli büyüklüklerde delikler meydana gelmiştir. Bu delikli yapılara mikroorganizmaların difüzyonunun kolaylaşması ile biyobozunurluk hızlanmıştır.



Şekil 10. Biyobozunma testi görüntüleri

Figure 10. Images of biodegradation test

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Termoplastik nişasta, ilaç dağıtım kapsülleri, çatal bıçak takımı, tabak ve yiyecek kapları gibi birçok ürün imalatında ticari ölçekte kullanılan bir biyobozunur termoplastik polimerdir. Avrupa'da biyoplastikler, mevcut plastik pazarının yaklaşık %5-10'unu oluşturmaktadır. Çevre hassasiyetinin artmasıyla birlikte, özellikle biyolojik olarak parçalanabilen ambalaj malzemelerin üretimi büyük bir ivme kazanmıştır. TPS; ucuz olması, bol miktarda bulunabilmesi ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmesi nedeniyle ambalaj üretiminde kullanılabilme potansiyeline sahip biyopolimerlerin başını çekmektedir. Bununla birlikte, düşük mekanik özellikler sergilemesi ve zayıf su buharı direnci TPS'nin uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, TPS'nin özellikleri optimize edilmelidir. Nişasta modifikasyonu, biyolojik olarak parçalanabilen veya sentetik polimerler ile harmanlama ve nanokil gibi güçlendirici ajanların ilavesi ile TPS ürünlerinin mekanik ve bariyer özellikleri iyileştirilebilmektedir.

Bu çalışma kapsamında özellikle ambalaj sektöründe kullanılacak özelliklere sahip TPS üretilmesi hedeflenmiştir. TPS üretiminde kullanılan nişasta literatürde ilk defa ekmek atıklarından elde edilmiştir. Ayrıca, TPS'nin mekanik ve su absorbe etme özelliklerinin iyileştirilmesi için LDPE ile eriyik harmanlama yöntemi ile karışımları hazırlanarak mekanik, ısı, biyozunma ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. LDPE/TPS harmanlarının gıda ambalaj malzemesi olarak da kullanılabilmesi için antimikrobiyal ve antioksidanlarla birlikte kullanılarak uygulama alanlarının daha da ileri boyutta iyileştirileceği öngörülmektedir.

## KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2209-B Sanayiye Yönelik Lisans Araştırma Projeleri kapsamında desteklenmiştir. Ayrıca Sunar Mısır'a katkılarından dolayı teşekkürlerimizi sunarız.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Bikiaris, D., Prinos, J., Koutsopoulos, K., Pavlidou, E., Frangis, N., Panayiotou, C., 1998, "LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer", *Polymer Degradation and Stability*, 59, 1-3, 287-291.
- Can, B.N., 2017, *Poli(Bütülen Adipat-Ko-Teraftalat)/Termoplastik Nişasta Karışımlarında Okside Termoplastik Nişasta Ve Uyumlaştırıcı Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Türkiye İsrar Raporu, Türkiye Cumhuriyeti Ticaret Bakanlığı, 2018.
- Çelik, E., 2008, *Ekmek Yapımında Kullanılan Bazı Katkı Maddelerinin Ekmek Kalitesi Ve Bayatlama Özellikleri Üzerine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Ercan, R., 1985, "Ekmeğin Bayatlaması", *Gıda*, 10, 6, 335-340.
- Karagöz, S., 2012, *Poli(Laktik Asit)/Modifiye Termoplastik Nişasta Karışımları*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Khan, B., Bilal Khan Niazi, M., Samin, G., & Jahan, Z., 2017, "Thermoplastic starch: a possible biodegradable food packaging material—a review", *Journal of Food Process Engineering*, 40, 3.
- Mazerolles, T., Heuzey, M.C., Soliman, M., Martens, H., Kleppinger, R., Huneault, M., A., 2019, "Development of co-continuous morphology in blends of thermoplastic starch and low-density polyethylene", *Carbohydrate Polymers*, 206, 15, 757-766.
- Nguyen, D.M., Do, T.V.V., Grillet, A.C., Thuc, H.H., Thuc, C.N.H., 2016, "Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 115, 257-265.
- Ocelić Bulatović, V., Mandić, L., Turković, A., Kučić Grgić, D., Jozinović, A., Zovko, R., Govorčin Bajsić, E., 2019, "Environmentally Friendly Packaging Materials Based on Thermoplastic Starch", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 33, 3, 347-361.
- Pushpadass, H.A., Bhandari, P., Hanna, M.A., 2010, "Effects of LDPE and glycerol contents and compounding on the microstructure and properties of starch composite films", *Carbohydrate Polymers*, 82, 4, 1082-1089.
- Rodriguez-Gonzalez, F. J., Virgilio, N., Ramsay, B. A., & Favis, B. D., 2003, "Influence of melt drawing on the morphology of one-and two-step processed LDPE/thermoplastic starch blends". *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, 22, 4, 297-305.
- Sabetzabeh, M., Bagheri, R., Masoomi, M., 2015, "Study on ternary low density polyethylene/linear low density", *Carbohydrate Polymers*, 119, 125-133.
- Shujun, W., Jiugao, Y., Jinglin, Y., 2005, "Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends", *Polymer Degradation and Stability*, 87, 3, 395-401.
- St-Pierre, N., Favis, B.D., Ramsay, B.A., Ramsay, J.A., Verhoogt, H., 1997, "Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends", *Polymer*, 38, 3, 647-655.
- Weiland, M., Daro, A., David, C., 1995, "Biodegradation of thermally oxidized polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, 48, 275-289.
- Yamak, H.B., 2016, "Thermal, Mechanical and Water Resistance Properties of LDPE/Starch Bio-Based Polymer Blends for Food Packing Applications", *Journal of the Turkish Chemical Society Section A (JOTCSA)*, 3, 3, 637-656.





## FENOLFTALEİN TABANLI FLORESANS SENSÖR SENTEZİ VE SULU ORTAMDA AĞIR METALLERE KARŞI OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

<sup>1</sup>Yasemin ÜNSAL , <sup>2</sup>Egemen ÖZÇELİK , <sup>3</sup>Mustafa TABAKCI 

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, TÜRKİYE

<sup>1</sup>yaseminunsalbir@gmail.com, <sup>2</sup>egemen.ozcelik@ktun.edu.tr, <sup>3</sup>mtabakci@ktun.edu.tr

(Geliş/Received: 15.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 21.12.2021)

**ÖZ:** Bu çalışmada (R)-(-)-2-fenilglisinol ile türevlendirilmiş fenolftalein tabanlı ligand L bileşiği sentezlendi ve yapısı <sup>1</sup>H-NMR ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edildi. Hazırlanan fenolftalein tabanlı ligand L'nin farklı katyonlara karşı optik özellikleri etanol-su (95/5; v/v) ortamında floresans ve UV-GB spektroskopisi ile incelendi. Ligand L'nin Zn<sup>2+</sup> katyonuna karşı diğer katyonlara göre 454 nm'de şiddetli, seçimli ve hassas bir floresans özelliği gösterdiği belirlendi. Ligand L'nin Zn<sup>2+</sup> ile kompleksleşme mekanizması, ICT ve C=N izomerizasyonunun engellenmesi ve kompleksleşme ile açıklandı. Ligand L ile Zn<sup>2+</sup> katyonu arasında floresans titrasyon çalışması gerçekleştirildi ve gerekli sensör parametreleri incelendi. Job grafiğine göre, kompleksleşme oranı 1:2 olarak belirlendi. Bağlanma sabiti Benesi-Hildebrand denklemine göre  $1,72 \times 10^{12}$  (logK= 12,24) olarak hesaplandı. Limit algılama değeri 118 nM olarak hesaplandı. Tüm veriler incelendiğinde, hazırlanan fenolftalein tabanlı ligand L'nin Zn<sup>2+</sup> katyonuna karşı seçimli ve hassas floresans sensör özellikleri gösterdiği belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Çinko, Fenolftalein, Floresans Spektroskopisi, Optik Sensör

### Synthesis of Phenolphthalein-Based Fluorescence Sensor and Investigation of Its Optical Properties Towards Heavy Metals in Aqueous Media

**ABSTRACT:** In this study, phenolphthalein-based ligand L compound derivatized with R-2-phenylglycinol was synthesized and its structure was characterized by <sup>1</sup>H-NMR and FTIR spectroscopy. Optical properties of the prepared phenolphthalein-based ligand L towards different cations were investigated by fluorescence and UV-VIS spectroscopy in ethanol-water (95/5; v/v) medium. It was determined that ligand L showed a strong, selective and sensitive fluorescence at 454 nm towards the Zn<sup>2+</sup> cation compared to other cations. The mechanism of ligand L complexing with Zn<sup>2+</sup> was explained by ICT and inhibition of C=N isomerization and complexation. Fluorescence titration study was performed between ligand L and Zn<sup>2+</sup> cation and necessary sensor parameters were examined. According to the Job plot, the complexing ratio was determined as 1:2. The binding constant was calculated as  $1.72 \times 10^{12}$  (logK= 12.24) according to the Benesi-Hildebrand equation. The limit detection value was calculated as 118 nM. When all data were examined, it was determined that the prepared phenolphthalein-based ligand L showed selective and sensitive fluorescence sensor properties against Zn<sup>2+</sup> cation.

**Keywords:** Fluorescence spectroscopy, Optical sensor, Phenolphthalein, Zinc

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çinko (Zn) doğada en çok bulunan temel geçiş metallere birisidir ve birçok fizyolojik süreçte bulunan 300'den fazla canlı metalloenzimleri içeren kofaktör olarak kullanılır (Tabakci ve diğ., 2019;

Erdemir ve Tabakci, 2018). Ancak insanlar yüksek miktarlarda  $Zn^{2+}$  maruz kaldıklarında Alzheimer, Serebral Palsi, epilepsi gibi nörodejenaratif sendromlara, gelişim ve işlev bozukluklarına neden olmaktadır (Venkatesen ve diğ., 2019; Park ve diğ., 2014). Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) içme suları için maksimum kabul edilebilir sınır değeri  $76 \mu M$  olarak belirlemiştir (Park ve diğ., 2014). Çevrede bulunan yüksek konsantrasyondaki  $Zn^{2+}$  fotosentezi engellediği ve koruyucu enzimi düşürmesinden kaynaklı olarak bitkiler için toksik hale gelmektedir (Wang ve diğ., 2018). Bu nedenle  $Zn^{2+}$  gibi birçok ağır metalin hassas ve seçimli bir şekilde tespit edilmesi gerekmektedir. Literatürde  $Zn^{2+}$  katyonunun optik olarak tespit edilmesi için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar arasında kaliksaren (Joseph ve diğ., 2008; Erdemir ve Tabakci, 2018, Erdemir ve diğ., 2019), naftalaldehit (Zhu ve diğ., 2017), benzotiyazol (Venkatesan ve diğ., 2019), benzotriazol (Liu ve diğ., 2015), kumarin (Roy ve diğ., 2015), rodamin (Sasaki ve diğ., 2010), benzohidrazin (Wang ve diğ., 2018), kinolin-piridin (Hojitsiryanont ve diğ., 2021), aminosasilimin (Park ve diğ., 2014), akridin (Nunes ve diğ., 2019), siyanobifenil (Bie ve diğ., 2020), 2-hidrazinilkinolin (Maity ve diğ., 2019), naftol-tiyazol (Helal ve diğ., 2012), antrasen (Erdemir ve Kocyigit, 2018), indol (Xu ve diğ., 2015), aminokinolin (Fu ve diğ., 2019), kinolin (Gao ve diğ., 2019), bisfenol (Rajasekaran ve diğ., 2020; Tabakci ve ark. 2019), floresein (Erdemir ve Tabakci, 2017; Erdemir ve Kocyigit 2017), fenolftalein (Erdemir ve diğ. 2019; Erdemir ve Kocyigit 2017, Alici ve Aydın 2021) gibi birçok farklı yapı kullanılarak floresans sensörler geliştirilmiştir. Literatür incelendiğinde birçok çalışmada Schiff bazı türevi kullanıldığı görülmektedir. İmin yapısındaki  $C=N$  bağından dolayı uyarıldığında  $C=N$  izomerizasyonu sonucunda bir baskılanma gerçekleşir ve yapı floresans özellik gösteremez. Ancak kompleksleşme sonucunda florofor gruplar  $C=N$  izomerizasyonu bozulduğu için floresans özellik tekrar ortaya çıkmaktadır (Tabakci ve diğ., 2019). Bu bilgiler floresans çalışmalarında Schiff bazı türevlerinin etkili olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada da (R)-(-)-2-fenilglisinol türevi ile fonksiyonlandırılmış fenolftalein tabanlı bir ligand (L) sentezlenerek alkol-su ortamında farklı katyonlara karşı optik özellikleri floresans spektroskopisi ile incelendi.

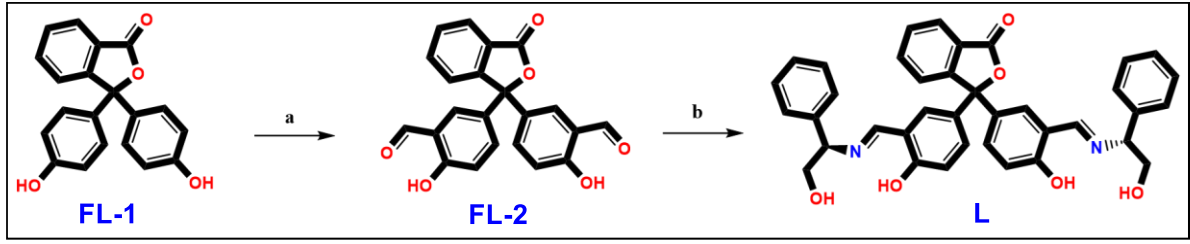
## MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

### Kimyasallar ve Cihazlar (Chemicals and Equipment)

Sentezlenen moleküllerin yapısının karakterizasyonu için Varian marka 400 MHz NMR spektrometresi ile gerçekleştirildi. FT-IR spektrumu analizleri PerkinElmer marka Spectrum 100 FTIR spectrometer modeli kullanıldı. Sentezler sırasında, Merck marka Kieselgel 60 F<sub>254</sub> ince tabaka kromatografisi kullanılarak reaksiyonlar takip edildi. Floresans çalışmaları Perkin Elmer marka LS55 spektrometresi cihazı kullanıldı. UV-GB çalışmaları PG instruments marka T80 UV/VIS spectrophotometer modeli ile gerçekleştirildi. Çalışma sırasında kullanılan tüm kimyasal ve reaktifler analitik kalitede olun, Merck, Sigma Aldrich, Alfa Aesar, ISOLAB firmasından alındı.

### Fenolftalein Tabanlı Ligandın Sentezlenmesi (L) (Synthesis of phenolphthalein-based Ligand (L))

Bu çalışmada yapılması hedeflenen fenolftalein tabanlı ligandın sentezlenmesi için Şekil 1'de verilen sentez şeması literatürdeki yöntemlere göre takip edildi (Erdemir ve Malkondu, 2019). Elde edilen aldehit türevi içeren fenolftalein 2 (FL-2) türevinin (R)-(-)-2-fenilglisinol ile reaksiyonu sonucunda fenolftalein tabanlı ligand L elde edildi. İlgili reaksiyon prosedürleri aşağıda verildi.



**Şekil 1.** Fenolftalein tabanlı ligand L'nin sentez şeması (a) HMTA, TFA (b) (R)-(-)-2-fenilglisinol, etanol  
**Figure 1.** Synthesis scheme of phenolphthalein-based ligand L (a) HMTA, TFA (b) (R)-(-)-2-phenylglycinol, ethanol

1 g (3,14 mmol) fenolftalein (**FL-1**) ve 1,32 g (4,71 mmol) HMTA 30 mL TFA içerisinde 8 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra 1 M HCl çözeltisi ile maddenin çökmesi sağlandı ve DCM ile ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Organik faz tamamen uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı etanol-su sisteminde yeniden kristallendirildi (Erdemir ve Malkondu, 2019). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 11.11 (s, 2H, Ar-OH), 10.23 (d, *J* = 3.1 Hz, 2H, CHO), 7.95 – 7.91 (m, 1H, ArH), 7.84 (dddd, *J* = 13.4, 7.7, 2.3, 1.1 Hz, 2H, ArH), 7.69 – 7.65 (m, 1H, ArH), 7.52 (t, *J* = 2.8 Hz, 2H, ArH), 7.44 (dt, *J* = 8.8, 2.9 Hz, 2H, ArH), 7.04 (dd, *J* = 8.7, 2.6 Hz, 2H, ArH).

0,2 g **FL-2** (0,53 mmol) ve 0,3664 g (R)-(-)-2-fenilglisinol (2,67 mmol) 30 mL etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon İTK ortamında reaktantların tamamen tükenmesinden sonra soğutuldu. Çöken malzeme süzüldü, etanol ile yıkandı ve kurutuldu. Sarı bir katı olarak 0,162 g ligand **L** elde edildi. FTIR (ATR-cm<sup>-1</sup>): 3412 (O-H), 1753 (C = O), 1630 (HC = N). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 13,87 (s, 2H, Ar-OH), 8,60 (s, 2H, -CHN), 7,92 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, ArH), 7,89 – 7.81 (m, 2H, ArH), 7,70 – 7.62 (q, *J* = 7.3, 6.2 Hz, 1H, ArH), 7,44 (d, *J* = 9.5 Hz, 2H, ArH), 7,38 – 7.30 (t, *J* = 5.8 Hz, 8H, ArH), 7,27 (dt, *J* = 11.9, 6.0 Hz, 4H, ArH), 6,90 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, ArH), 4,91 (d, *J* = 119.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-OH), 4.45 – 4.33 (m, 2H, Ar-CH-CH<sub>2</sub>), 3.69 – 3.62 (m, 4H, CH-CH<sub>2</sub>-OH).

#### Çözeltilerin Hazırlanması ve Katyon Algılama Çalışması (Preparation of Solutions and Studies of Cation Sensing)

Katyonların algılanması için kullanılacak olan **L** bileşiğinin çözeltisi 10<sup>-2</sup> M olacak şekilde DMSO içerisinde hazırlandı. Floresans çalışmaları için bu stok çözeltiden seyreltilerek 5x10<sup>-7</sup> M olacak şekilde etanol-su sisteminde (95/5, v/v) oda sıcaklığında kullanıldı. İncelenecek olacak katyonların (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>) perklorat tuzlarının 10<sup>-2</sup> M olacak şekilde asetonitril içerisinde hazırlandı. Floresans çalışmaları uygun miktarda metal ve ligand içeren 3 mL çözelti hacminde gerçekleştirildi.

#### Floresans, <sup>1</sup>H-NMR Titrazyon ve DFT Analiz Çalışmaları (Fluorescence, <sup>1</sup>H-NMR Titration and DFT Analysis Studies)

Floresans titrasyon çalışması için etanol-su sisteminde (95/5, v/v) **L** bileşiği 5x10<sup>-7</sup> M konsantrasyonunda hacmi 3 mL olacak şekilde hazırlandı. Bu çözelti üzerine floresans titrasyonunu gerçekleştirmek için belirli hacimlerde katyon tuzu çözeltisi ilave edilerek 0-60 eşmolar aralığındaki çözeltilerin floresans spektrumları alındı <sup>1</sup>H-NMR titrasyon çalışması için fenolftalein tabanlı **L** çözeltisi 0,07 M olacak şekilde DMSO-*d*<sub>6</sub> çözeltisi hazırlanarak üzerine DMSO-*d*<sub>6</sub> içerisinde çözülmüş katyon tuzu çözeltisi 3 kat olacak şekilde Varian marka 400 MHz NMR spektrometresinde oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

Ligand **L** ve Zn<sup>2+</sup> katyonu arasındaki kompleks mekanizmasını açıklamak için moleküler modelleme çalışması gerçekleştirildi. Bu amaçla **L** ve **L+Zn<sup>2+</sup>** kompleksinin DFT ve TD-DFT hesaplamaları Q-Chem paket programının demo versiyonu ile B3LYP/6-31 G seviyesinde gerçekleştirildi (Shao ve diğ., 2015).

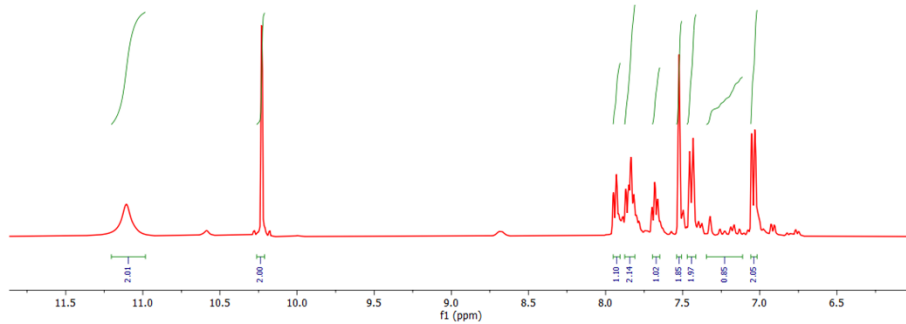
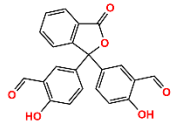
## BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSIONS)

### Fenolftalein Tabanlı Ligand L'nin Sentezi ve Karakterizasyonu (Synthesis of Phenolphthalein-Based Ligand L and Their Characterization)

Ağır metallerin oluşturduğu kirliliklerin hızlı ve doğru şekilde tespit edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla geliştirilen optik sensörler sayesinde seçimli, hassas ve güvenilir tespit çalışmaları yapılmaktadır. Floresans sensörler arasında farklı florofor gruplar içeren yapılar sayesinde ağır metallere karşı algılama çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

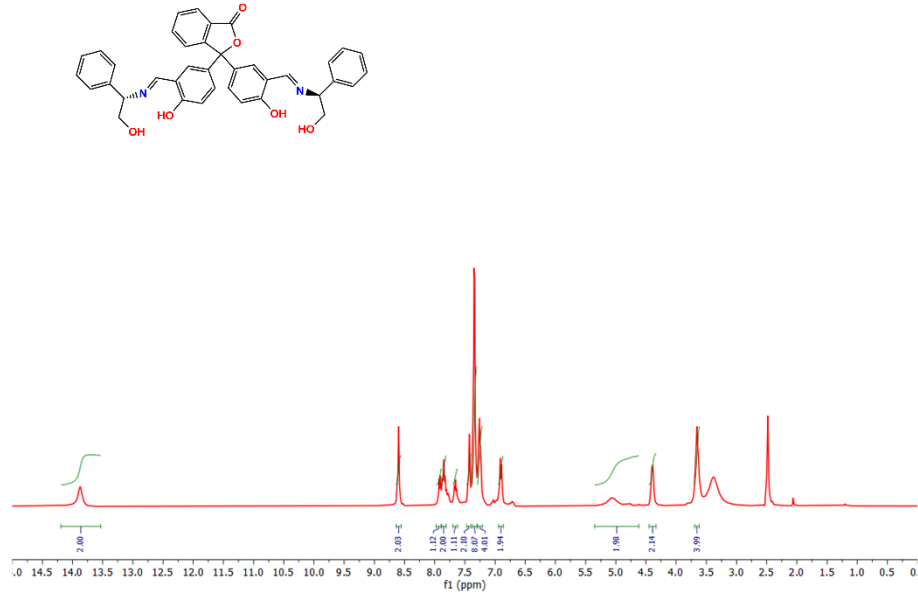
Bu çalışmada (*R*)-(-)-2-fenilglisinol ile fonksiyonlandırılmış fenolftalein tabanlı ligand L hazırlanarak farklı katyonlara karşı optik özellikleri incelendi. Öncelikle temel fenolftalein bileşiği FL-1'in aldehit türevi olan FL-2 türevini elde etmek için TFA ortamında HMTA ile reaksiyonu gerçekleştirildi ve elde edilen FL-2 türevinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 2'de verildi. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıya eklenen aldehit (-CHO) grubunun 10,23 ppm'deki 2H büyüklüğündeki pik sayesinde aldehit grubu ile fonksiyonlandırılmış FL-2'nin yapısı doğrulandı.

Sonrasında FL-2 türevinin (*R*)-(-)-2-fenilglisinol ile Schiff bazı reaksiyonu sonucunda hedeflenen ligand L sentezlendi ve yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi ve spektrumu Şekil 3'te verildi. Elde edilen ligand L'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda aldehit ve primer amin grupları arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucunda 8,64 ppm'de CH=N Schiff bazı (imin yapısı) grubuna ait bir pik oluştuğu görüldü. Ayrıca 5,20 ppm'de fenilglisinol yapısındaki alifatik OH grubuna ait, 4,45 ppm'de kiral bölgeye ait ve 3,69 ppm'de OCH<sub>2</sub> grubuna ait piklerin oluşması yapıyı doğruladı. Sentezlenen ligand L'nin yapısı FT-IR spektroskopisi ile yapısı incelendi ve CH=N Schiff bazı (imin yapısı) grubuna ait 1630 cm<sup>-1</sup>'deki pik ile yapı doğrulandı (Şekil 4).

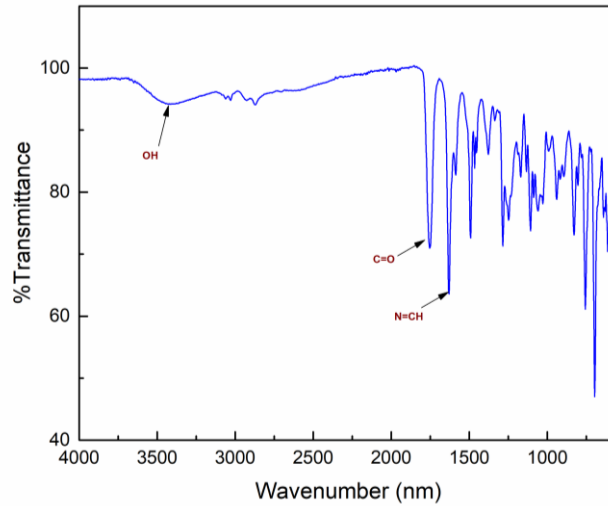


Şekil 2. FL-2 türevinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Figure 2. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of FL-2 derivative



Şekil 3. Ligand L'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu  
Figure 3. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of ligand L

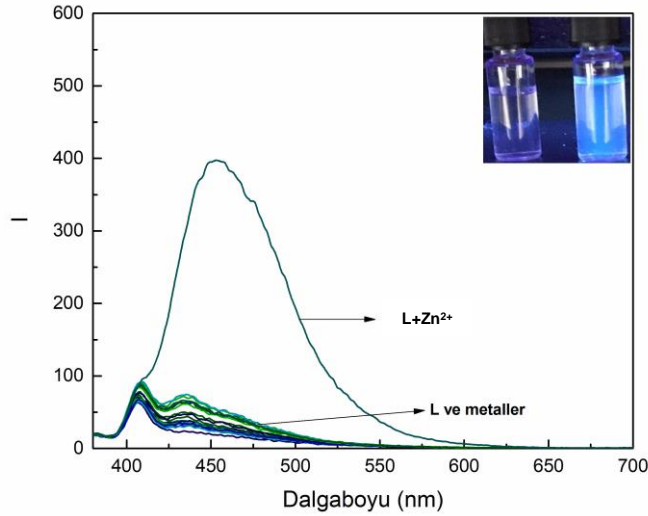


Şekil 4. Ligand L'nin FT-IR spektrumu  
Figure 4. FT-IR spectra of ligand L

#### Kasyon Algılama Çalışmaları (Cation sensing studies)

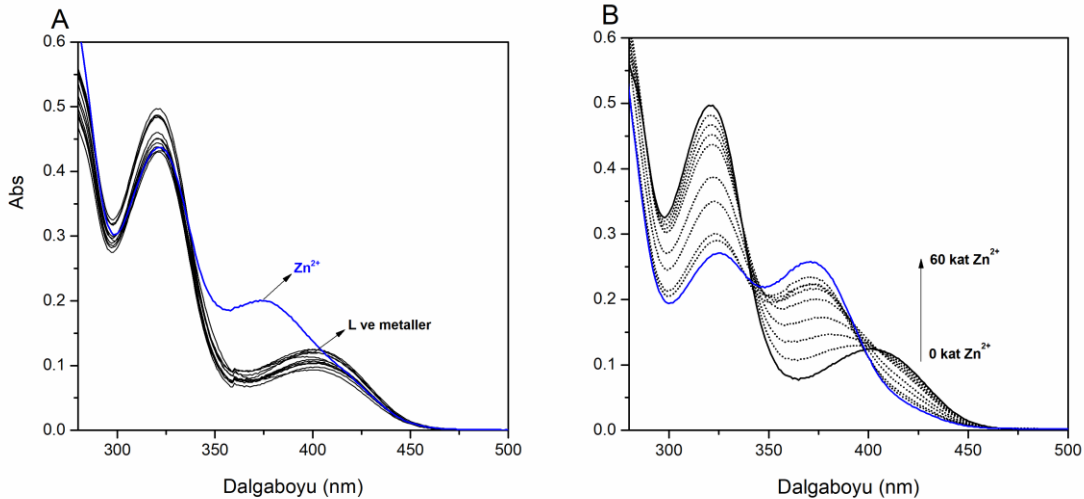
Hazırlanan fenolftalein tabanlı ligand L bileşiği ile farklı katyonlara karşı ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) algılama çalışması ligand L konsantrasyonu  $5 \times 10^{-7}$  M olacak şekilde etanol-su (95:5/v:v) ortamında çalışması gerçekleştirildi. Elde edilen floresans şiddetindeki değişim grafiği Şekil 5'te verildi. Bu ortamda 375 nm'de uyarılması sonucunda ligand L'nin floresans spektrumu incelendiğinde PET, ICT ve C=N izomerizasyonundan kaynaklı olarak zayıf şiddette bir floresans yaptığı görülmektedir. Ligand L üzerine 10 eşmolar olacak şekilde metal çözeltileri ilave edildiğinde yalnızca  $\text{Zn}^{2+}$  katyonuna karşı 454 nm'de şiddetli floresans yaptığı, diğer metallerle karşı floresans şiddetinin yine zayıf kaldığı görülmektedir. Şelatlama grupları olan C=N ve C=O gruplarının geçiş metallerine karşı yüksek affiniteye sahip olduğu bilinmektedir (Erdemir ve Tabakci, 2018). Dolayısıyla bu çalışmada da ligand L'nin Schiff bazı yapısındaki C=N

grubundaki azot donörünün  $Zn^{2+}$  katyonu ile etkileşmesiyle meydana gelen kompleksleşme sonucu ICT ve C=N izomerizasyonunun engellenmesiyle ligand L'nin floresans şiddetinin arttığı sonucuna varıldı. Ayrıca ligand L'nin spektral özelliklerinin incelenmesi için  $5 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda etanol-su (95:5/v:v) ortamında UV-GB ölçümleri gerçekleştirildi. Şekil 6.A'da verilen farklı katyonlara karşı Ligand L'nin spektrum değişimi incelendi. Bu farklı katyonlar içerisinde sadece  $Zn^{2+}$  katyonuna karşı spektrumunda değişiklik olduğu ve  $375 \text{ nm}'$  de bir pik oluşturduğu gözlemlendi. Hazırlanan ligand L'nin etanol-su (95/5, v/v) ortamında  $5 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonundaki çözeltisi üzerine 0-60 eşmolar olacak şekilde  $Zn^{2+}$  katyon çözeltisi ilave edilerek floresans spektrumundaki değişiklikler kaydedildi ve Şekil 6.B'de verilen UV-GB spektrumları elde edildi. Bu spektrum incelendiğinde ise  $375 \text{ nm}'$ deki pikin  $Zn^{2+}$  ilave ettikçe yükseldiği görülmektedir ve bu durumu floresans spektroskopisi ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Ligand L'nin etanol-su (95/5, v/v) ortamında farklı katyonlara karşı floresans spektrumundaki değişim  $[L]= 5 \times 10^{-7} \text{ M}$ ,  $[M]= 5 \times 10^{-6} \text{ M}$  ( $\lambda_{em}= 375 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em \text{ slit}}=8 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{ex \text{ slit}}=8 \text{ nm}$ )

Figure 5. Fluorescence spectra change ligand L in presence of various cations in ethanol-water (95/5, v/v) media  $[L]= 5 \times 10^{-7} \text{ M}$ ,  $[M]= 5 \times 10^{-6} \text{ M}$  ( $\lambda_{em}= 375 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em \text{ slit}}=8 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{ex \text{ slit}}=8 \text{ nm}$ )

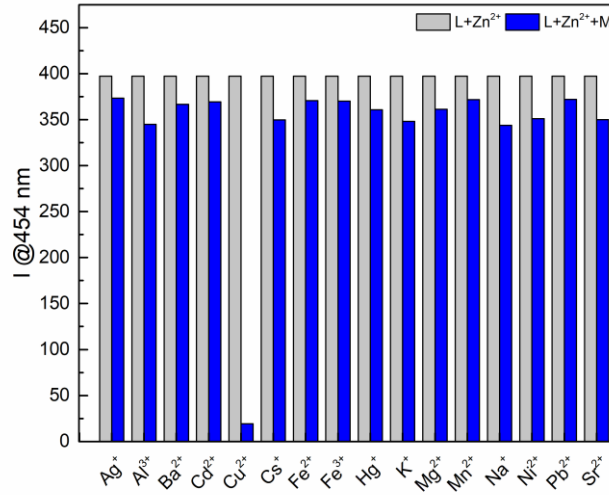


Şekil 6. Ligand L'nin etanol-su (95/5, v/v) ortamında (A) 1 eşmolar'daki farklı katyonlara karşı ve (B)  $Zn^{2+}$  katyonu (0-60 eşmolar) titrasyonu UV-GB spektrumundaki değişim  $[L]= 5 \times 10^{-5} \text{ M}$

Figure 6. UV-VIS spectra change ligand L (A) in presence of various cations and (B) towards of  $Zn^{2+}$  cation (0-60 eq) titration in ethanol-water (95/5, v/v) media  $[L]= 5 \times 10^{-7} \text{ M}$

Literatürde Sanchez ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada hazırlanmış oldukları (R)-(-)-2-fenilglisinol bağlı Schiff bazı türevi bir floresans malzemenin katyonlara karşı algılama çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada alkol-su karışımı olan ortamda  $Zn^{2+}$  katyonuna karşı seçimli bir malzeme olduklarını belirlemişler ve yaptıkları  $^1H$ -NMR titrasyonu çalışmasında Schiff bazına ait olan piklerde kaymaya neden olduğunu ve floresans mekanizmasında ICT mekanizmasının önemli bir rol oynadığını belirlemişlerdir (Sanchez ve diğ. 2015).

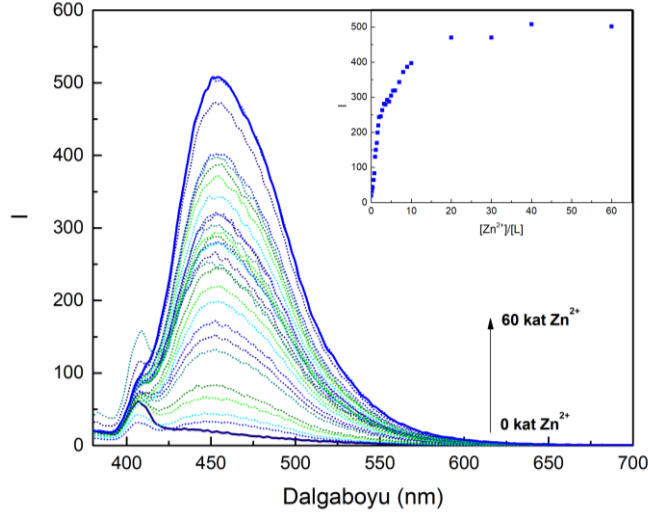
Bu çalışmada ise hazırlanan fenolftalein tabanlı ligand L'nin farklı katyonlara tekil olarak bakıldığında 454 nm'de etanol-su ortamında  $Zn^{2+}$  katyonuna karşı seçimli olduğu belirlendi. Algılama çalışmasında diğer katyonların ligand L'nin  $Zn^{2+}$  ile kompleksi ( $L+Zn^{2+}$ ) ile elde edilen spektrumun diğer katyonların varlığındaki değişimi incelendi. Hazırlanan  $L+Zn^{2+}$  kompleksi üzerine 10 eşmolar farklı katyonların çözeltilerinin ilavesi sonucunda oluşan floresans şiddetindeki değişimler Şekil 7'te verildi. Burada, hazırlanan ligand L ile  $Zn^{2+}$  ile kompleksinin farklı katyonların ilavesi durumunda  $Cu^{2+}$  ile oluşan floresans şiddetinin tamamen sönmüldüğü görülmektedir.



**Şekil 7.** Ligand L'nin etanol-su (95/5, v/v) ortamında ( $5 \times 10^{-7} M$ )  $Zn^{2+}$  (10 eşmolar) varlığında farklı katyonlar (10 eşmolar) ilave edildiğinde floresans şiddetindeki değişimler ( $\lambda = 454 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 375 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em \text{ slit}} = 8 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{ex \text{ slit}} = 8 \text{ nm}$ )

**Figure 7.** Fluorescence intensity changes of ligand L ( $5 \times 10^{-7} M$ ) for  $Zn^{2+}$  (10 eq) in presence of various cations (10 eq) in ethanol-water (95/5, v/v) media ( $\lambda = 454 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 375 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em \text{ slit}} = 8 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{ex \text{ slit}} = 8 \text{ nm}$ )

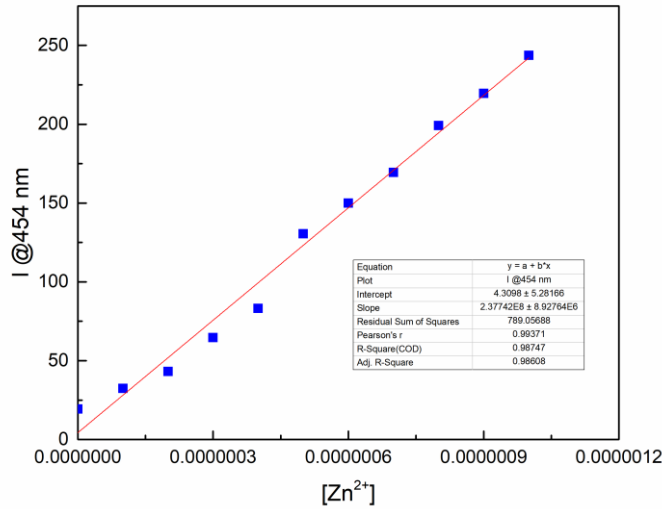
Ligand L ve  $Zn^{2+}$  katyonu arasındaki etkileşimleri daha iyi incelemek amacıyla floresans titrasyon çalışması gerçekleştirildi. Hazırlanan ligand L'nin etanol-su (95/5, v/v) ortamında  $5 \times 10^{-7} M$  konsantrasyonundaki çözeltisi üzerine 0-60 eşmolar olacak şekilde  $Zn^{2+}$  katyon çözeltisi ilave edilerek floresans spektrumundaki değişiklikler kaydedildi ve Şekil 8'da görülen floresans spektrumları elde edildi. Spektrumlardan 454 nm'deki en yüksek floresans şiddeti değerinin  $Zn^{2+}$  katyonu ilave edildikçe öncelikle lineer şekilde arttığı, yüksek miktarlarda ise bu artışın hızının azalarak sabitlendiği görülmektedir.



**Şekil 8.** Ligand L'nin etanol-su (95/5, v/v) ortamında ( $5 \times 10^{-7}$  M)  $Zn^{2+}$  katyonu (0-60 eşmolar) titrasyonu floresans spektrumları ve grafiği ( $\lambda_{em}=375$  nm,  $\lambda_{em}$  slit=8 nm,  $\lambda_{ex}=8$  nm)

**Figure 8.** Fluorescence spectra of ligand L ( $5 \times 10^{-7}$  M) towards of  $Zn^{2+}$  cation (0-60 eq) titration in ethanol-water (95/5, v/v) media ( $\lambda_{em}=375$  nm,  $\lambda_{em}$  slit=8 nm,  $\lambda_{ex}=8$  nm)

Titrasyon çalışması sonucunda elde edilen veriler kullanılarak  $Zn^{2+}$  konsantrasyonuna karşı floresans şiddeti grafiği çizildi ve Şekil 9'de verildi. Bu grafiğin lineer kısmındaki veriler kullanılarak limit algılama (LOD) değeri,  $LOD=3SS/m$  formülü kullanılarak  $1,18 \times 10^{-7}$  M (118 nM) olarak hesaplandı. Burada SS grafiğin standart sapmasını, m ise grafiğin eğimini ifade etmektedir.

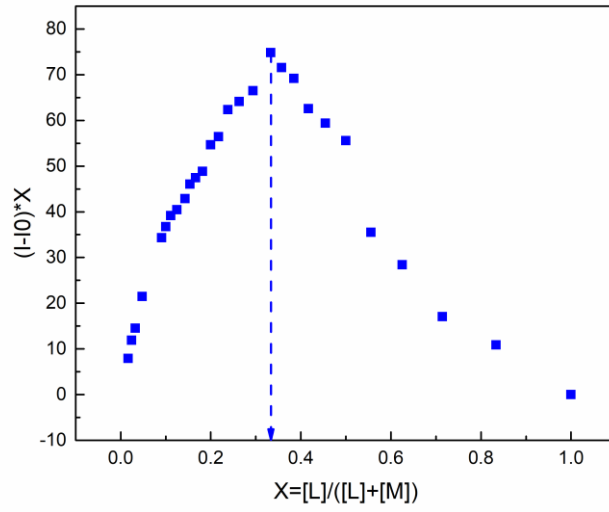


**Şekil 9.** Farklı konsantrasyonlardaki  $Zn^{2+}$  katyonuna karşı floresans şiddetindeki değişim

**Figure 9.** The graph of change in fluorescence intensity towards  $Zn^{2+}$  cation in different concentrations

Ligand L ile  $Zn^{2+}$  katyonu arasındaki kompleksin stokiyometrisini belirlemek için Job grafiği titrasyon verileri kullanılarak çizildi (Şekil 10). Elde edilen veriler incelendiğinde mol fraksiyonunun tepe noktasının 0,33 değerinde olması kompleksleşmenin 1:2 oranında gerçekleştiğine işaret etti. Böylece hazırlanan fenoltalein tabanlı ligand L'nin yapısındaki iki tane fenilglisinol grubu varlığının ligand L'nin  $Zn^{2+}$  katyonu ile bu oranda kompleks yapabileceği beklentisi de doğrulanmıştır.



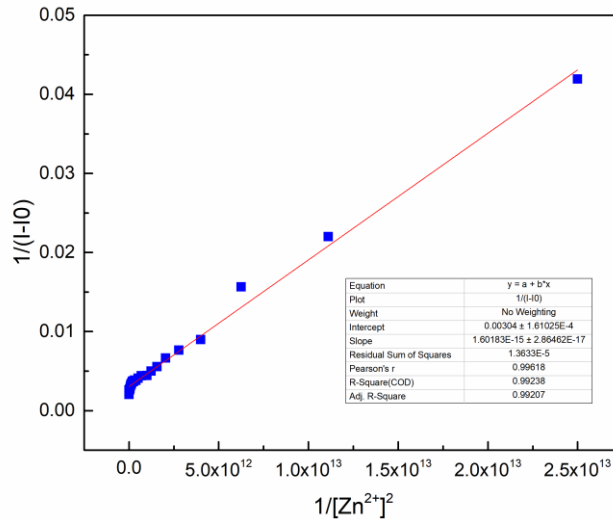


Şekil 10. Ligand L+ Zn<sup>2+</sup> kompleksi için Job grafiği  
Figure 10. Job's plot for Ligand L+ Zn<sup>2+</sup> cation complex

Bağlanma katsayısının hesaplanması için titrasyon verileri kullanılarak Benesi-Hildebrand denklemi ile bağlanma katsayısı ( $K$ ) hesaplandı.

$$\frac{1}{I - I_0} = \frac{1}{\{K(I_{\max} - I)[Zn^{2+}]_n\}} + \frac{1}{(I_{\max} - I_0)}$$

Burada,  $I_0$  değeri ilk floresans şiddeti,  $I$  katyon ilave edildikten sonraki floresans şiddeti,  $I_{\max}$  elde edilen maksimum absorbans değeri ve  $K$  bağlanma katsayısı ( $1/M$ ) olarak ifade edilmiştir. Bağlanma sabiti ( $K$ ),  $1/[Zn^{2+}]^2$  değerine karşılık  $1/(I-I_0)$  grafiğinin eğimi kullanılarak hesaplandı ve Şekil 11'de verildi. Buna göre bağlanma sabiti  $1,72 \times 10^{12}$  ( $\log K = 12,24$ ) olarak hesaplandı.

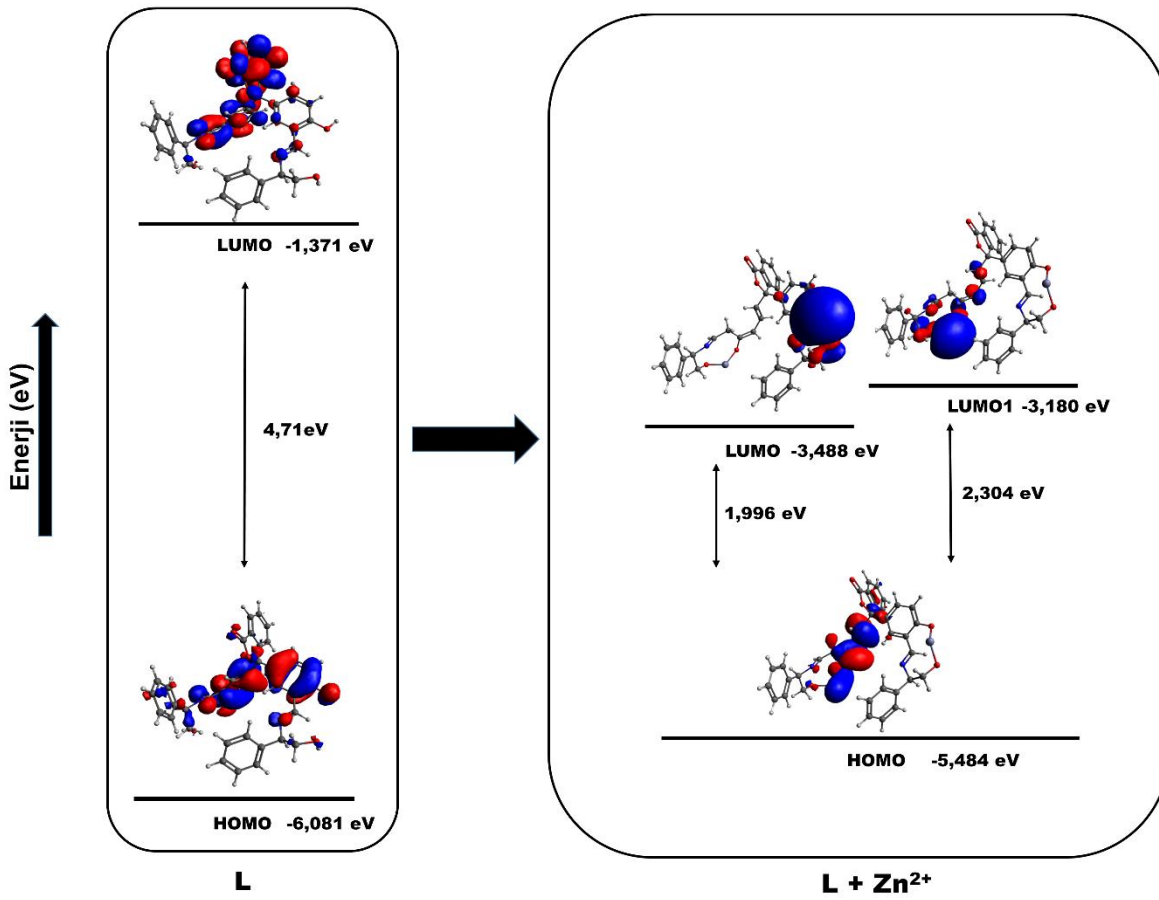


Şekil 11. Ligand L+ Zn<sup>2+</sup> kompleksi için Benesi-Hildebrand grafiği  
Figure 11. Benesi-Hildebrand plot for Ligand L+ Zn<sup>2+</sup> cation complex

### DFT Analizi ve $^1\text{H-NMR}$ Titrasyon Çalışması (DFT Analysis and $^1\text{H-NMR}$ titration study)

Hazırlanan fenolftalein tabanlı ligand **L** ile  $\text{Zn}^{2+}$  katyonu arasında kompleksleşme mekanizması ICT ve  $\text{C}=\text{N}$  izomerizasyonunu incelemek için DFT analizi gerçekleştirildi. Analiz sonucunda ligand **L** ile  $\text{Zn}^{2+}$  katyonu arasında kompleksin oluşturduğu HOMO-LUMO orbitallerinin enerji seviyeleri Şekil 12’de verildi.

Ligand **L** için HOMO elektronları fenolftalein yapısının fenolik birimleri üzerinde dağılırken LUMO elektronlarının ise spirolakton halkası ve fenol yapıları üzerinde dağıldığı görüldü ve bu gösterim, olası ICT mekanizmasına da işaret etmektedir. Kompleksleşme sonrasında ise HOMO-LUMO seviyelerinin Schiff bazı (imin) grubu üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Ligand **L** için  $\Delta E$  değeri 4,71 eV ve  $\text{L}+\text{Zn}^{2+}$  kompleksinin  $\Delta E$  değeri 1,996 eV olarak hesaplandı. Enerji seviyeleri için bu düşüşün, kompleksleşme ve ICT mekanizmasının engellenmesi sayesinde olduğu şeklinde yorumlandı.

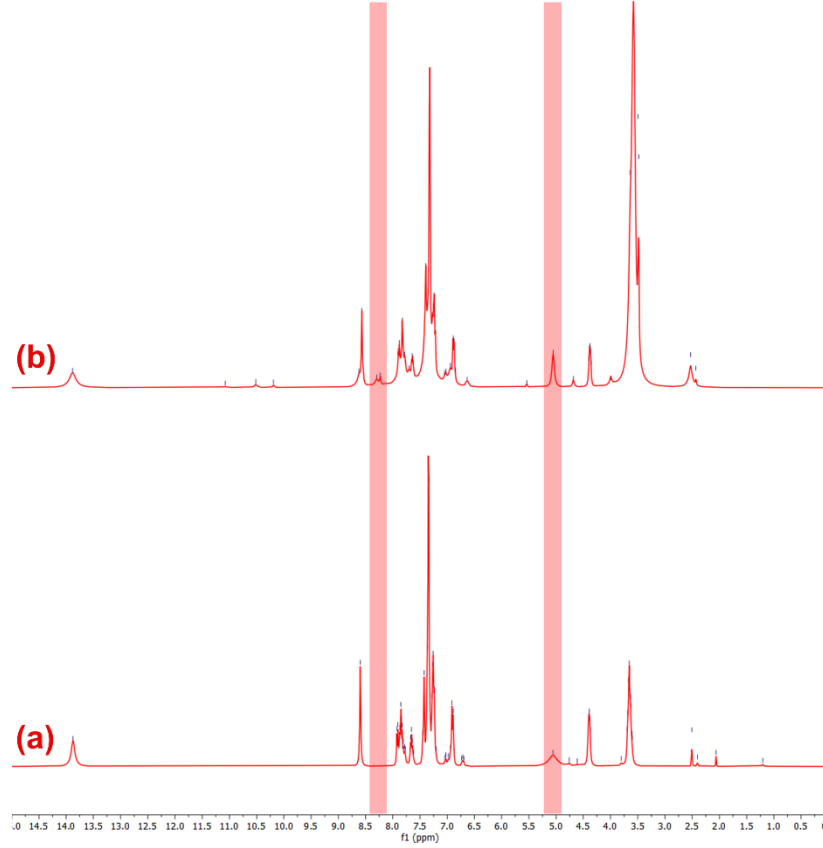


Şekil 12. Ligand **L** ve  $\text{L}+\text{Zn}^{2+}$  kompleksinin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve moleküler orbitallerinin gösterimi

Figure 12. Presentation of molecular orbitals and energy levels of HOMO-LUMO of ligand **L** and  $\text{L}+\text{Zn}^{2+}$  complex

$^1\text{H-NMR}$  titrasyon çalışması için ligand **L** ve  $\text{Zn}^{2+}$  katyonu ile titrasyon çalışması  $\text{DMSO-}d_6$  çözücüsü içerisinde  $\text{Zn}^{2+}$  katyonu 3 eşmolar olacak şekilde gerçekleştirildi ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki değişim Şekil 13’te verildi. Ligand **L** çözeltisi üzerine 3 eşmolar  $\text{Zn}^{2+}$  katyonu ilavesiyle 8,3 ppm civarında yeni bir pik oluştuğu ve bu pikin yapıdaki imin ( $-\text{CHN}$ ) gruplarına ait piklerin oluşması ile gerçekleştiğine işaret etmektedir. Ligand **L** yapısında fenil glisinol grubundaki  $-\text{OH}$  gruplarına ait 5,2 ppm’deki pikin kompleks gerçekleştikten sonra daha sivri bir pik haline gelmesi kompleksleşmede oksijendeki bağ yapmamış elektronların  $\text{Zn}^{2+}$  katyonu ile etkileşimine yorumlanmıştır. Öyle ki kompleksleşme öncesi  $-\text{OH}$  gruplarına ait pikin hidrojen bağları sebebiyle kısmen yayvan çıkmasına neden olmuş, kompleksleşme

sonrası ise oksijen üzerindeki elektronların  $Zn^{2+}$  katyonunu tercih etmesi mevcut hidrojen bağı etkileşimlerinin önemli ölçüde zayıflamasına ya da ortadan kalmasına neden olmuş ve böylece  $-OH$  gruplarına ait pik keskin bir görünüm kazanmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada floresans şiddetindeki artışa neden olan ligand  $L-Zn^{2+}$  kompleksleşmesinde Ligand  $L$  yapısı üzerindeki hem imin hem de hidroksil gruplarının etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 13. (a) Ligand  $L$  ve (b)  $L+Zn^{2+}$  kompleksinin  $^1H$ -NMR spektrumu  
Figure 13.  $^1H$ -NMR spectrum of ligand  $L$  (a) and  $L+Zn^{2+}$  complex (b)

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, hazırlanan fenolftalein tabanlı ligand  $L$  bileşiğinin farklı katyonlara karşı optik özellikleri floresans spektroskopisi ile incelendi. Katyonlar arasından seçimli olarak  $Zn^{2+}$  katyonuna karşı etanol-su (95/5, v/v) ortamında 454 nm’de şiddetli bir floresans elde edilmesi hazırlanan ligand  $L$ ’nin  $Zn^{2+}$  katyonu için bir floresans sensör olduğunu gösterdi. Elde edilen sensörün LOD değeri  $1,18 \times 10^{-7}$  M (118 nM) olarak hesaplandı. Ligand  $L$  ile  $Zn^{2+}$  arasındaki etkileşimin floresansa etkisi, ligand  $L$  yapısında gerçekleşen ICT, PET ve  $C=N$  izomerizasyonu süreçlerinden kompleksleşme sonrasında ICT mekanizması ve  $C=N$  izomerizasyonunun engellenmesi sonucu floresans şiddetinde önemli bir artış olduğu şeklinde yorumlandı. Kompleksleşmede ligand  $L$  yapısındaki imin ve hidroksil gruplarının başlıca rol aldığı  $^1H$  NMR titrasyon ve DFT çalışmaları ile kanıtlandı. Sonuç olarak bu çalışmada hazırlanan ligand  $L$ ’nin  $Zn^{2+}$  katyonu için verimli ve etkin bir floresans sensör olabileceği ortaya konmuştur.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

Alici, O, Aydın, D, 2021 “A Schiff-base receptor based on phenolphthalein derivate appended 2-furoic hydrazide: Highly sensitive fluorogenic “turn on” chemosensor for  $Al^{3+}$ ”, *Journal of Photochemistry*

- and *Photobiology A: Chemistry*, vol. 404, pp. 112876.
- Bie, F., Cao, H., Yan, P., Cui, H., Shi, Y., Ma, J, Liu, X., Han, Y., 2020, "A cyanobiphenyl-based ratiometric fluorescent sensor for highly selective and sensitive detection of Zn<sup>2+</sup>", *Inorganica Chimica Acta*, vol. 508, pp. 119652.
- Erdemir, S., Kocyigit, O., 2017, "A novel dye based on phenolphthalein-fluorescein as a fluorescent probe for the dual-channel detection of Hg<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>", *Dyes and Pigments*, vol. 145, pp. 72 – 79.
- Erdemir, S., Kocyigit, O., 2018, "Dual recognition of Zn<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> ions by a novel probe containing two fluorophore through different signaling mechanisms", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 273, pp 56 – 61.
- Erdemir, S., Malkondu, S., 2019, "Dual-emissive fluorescent probe based on phenolphthalein appended diaminomaleonitrile for Al<sup>3+</sup> and the colorimetric recognition of Cu<sup>2+</sup>" *Dyes and Pigments*, vol 163, pp 330 – 336.
- Erdemir, S., Malkondu, S., Kocyigit, O., 2019, "A reversible calix[4]arene armed phenolphthalein based fluorescent probe for the detection of Zn<sup>2+</sup> and an application in living cells", *The Journal of Biological and Chemical Luminescence*, vol. 34, pp. 106 – 112.
- Erdemir, S., Tabakci, B., 2017, "Selective and Sensitive Fluorescein-Benzothiazole Based Fluorescent Sensor for Zn<sup>2+</sup> Ion in Aqueous Media", *Journal of Fluorescence*, vol. 27, pp. 2145 – 2152.
- Erdemir, S., Tabakci, B., 2018, "Highly sensitive fluorometric detection of Zn<sup>2+</sup> ion by calix[4]arene derivative appended 4-biphenylcarbonitrile", *Dyes and Pigments*, vol. 151, pp. 116 – 122.
- Fu, J., Chang, Y., Li, B., Wang, X., Xie, X., Xu, K., 2020, "A dual fluorescence probe for Zn<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> through differentially response and bioimaging in living cells", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 225, pp 117493.
- Helal, A., Rashid, M. H., Choi, C., Kim, H. 2021, "New regioisomeric naphthol-substituted thiazole based ratiometric fluorescence sensor for Zn<sup>2+</sup> with a remarkable red shift in emission spectra", *Tetrahedron*, vol. 68, pp. 647 – 653.
- Hojitsiriyant, J., Chaibuth, P., Boonkitpatarakul, K., Ruangpornvisuti, V., Palaga, T., Chainok, K., Sukwattanasinitt, M., 2021, "Effects of amino proton and denticity of quinolone-pyridine based dyes on Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> fluorescence sensing properties", *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, vol. 415, pp. 113307.
- Jimenez-Sanchez, A., Ortiz, B., Navarrete, V. O., Flores, J. C., Farfan, N., Santillan, R., 2015, "A dual-model fluorescent Zn<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> ions sensor with *in-situ* detection of S<sup>2-</sup>/(PO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> and colorimetric detection of Fe<sup>2+</sup> ion", *Inorganica Chimica Acta*, vol 429, pp 243 – 251.
- Joseph, R., Ramanujam, B., Pal, H., Rao, C. P., 2008, "Lower rim 1,3-di-amide-derivative of calix[4]arene possessing bis-{N-(2,2'-dipyridylamide)} pendants: a dual fluorescence sensor for Zn<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>", *Tetrahedron Letters*, vol 49, pp 6257 – 6261.
- Liu, J., Meng, X., Duan, H., Xu, T., Ding, Z., Liu, Y., Lucia, L. 2016, "Two Schiff-base fluorescence probes based on triazole and benzotriazole for selective detection of Zn<sup>2+</sup>", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol 227, pp 296 – 303.
- Maity, D., Mukherjee, A., Mandal, S. K., Roy, P., 2019, "Modulation of fluorescence sensing properties of quinolone-based chemosensor for Zn<sup>2+</sup>: Application in cell imaging studies", *Journal of Luminescence*, vol. 210, pp 508 – 518.
- Nunes, M. C., Carlos, F. d. S., Fuganti, O., Galindo, D. D. M., De Boni, L., Abate, G., Nunes, F. S., 2020, "Turn-on fluorescence study of a highly selective acridine-based chemosensor for Zn<sup>2+</sup> in aqueous solutions", *Inorganica Chimica Acta*, vol. 499, pp. 119191.
- Park, G. J., Lee, M. M., You, G. R., Choi, Y. W., Kim, C., 2014, "A turn-on and reversible fluorescence sensor with high affinity to Zn<sup>2+</sup> in aqueous solution", *Tetrahedron Letters*, vol. 55, pp. 2517 – 2522.
- Rajasekaran, D., Venkatachalam, K., Periasamy, V., 2020, "A bisphenol based fluorescence chemosensor for the selective detection of Zn<sup>2+</sup> and PPI ions and its bioluminescence imaging", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 242, pp 118730.

- Roy, N., Dutta, A., Mondal, P., Paul, P. C., Singh, T. S., 2016, "A new coumarin based dual functional chemosensor for colorimetric detection of Fe<sup>3+</sup> and fluorescence turn-on response of Zn<sup>2+</sup>", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol 236, pp 719 – 731.
- Sasaki, H., Hanaoka, K., Urano, Y., Terai, T., Nagano, T., 2011, "Design and synthesis of a novel fluorescence probe for Zn<sup>2+</sup> based on the spirolactam ring-opening process of rhodamine derivatives", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, vol.19, pp 1072 – 1078.
- Shao, Y. ve diğ., 2015, "Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package", *Molecular Physics*, vol. 113, pp. 184-215.
- Tabakci B., Ahmed, H. M. A., Erdemir, S., 2019, "Fast and Reversible "Turn on" Fluorescent Sensors Based on Bisphenol-a for Zn<sup>2+</sup> in Aqueous Solution", *Journal of Fluorescence*, vol. 29, pp. 1049 – 1087.
- Venkatesan, V., R. Kumar, S., Kumar, S. K. A., Sahoo, S. K., 2019, "Highly selective turn-on fluorogenic chemosensor for Zn<sup>2+</sup> based on chelation enhanced fluorescence", *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 102, pp. 171 – 179.
- Wang, R., Wang, N., Tu, Y., Liu, G., Pu, S., 2018, "A new fluorescence based on diarylethene with a N'-(quinolin-8-ylmethylene)benzohydrazide group for Zn<sup>2+</sup> detection", *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, vol. 364, pp. 32 – 39.
- Xu, T., Duan, H., Wang, X., Meng, X., Bu, J., 2015, "Fluorescence sensors for Zn<sup>2+</sup> based on conjugated indole Schiff base", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 138, pp 603 – 608.
- Zhu, J., Zhang, Y., Chen, Y., Sun, T., Tang, Y., Huang, Y., Yang, Q., Ma, D., Wang, Y., Wang, M., 2017, "A Schiff base fluorescence probe for highly selective turn-on recognition of Zn<sup>2+</sup>", *Tetrahedron Letters*, vol. 58, pp. 365 – 370.



## KOBALT BAZLI BİMETALİK NANOKATALİZÖRÜN POTASYUM BORHİDRÜR HİDROLİZ TEPKİMESİ ÜZERİNDEKİ KATALİTİK ETKİSİNİN İNCELENMESİ

<sup>1</sup>Erhan ONAT , <sup>2</sup>Mehmet ASLAN , <sup>3</sup>Mehmet Sait İZGİ 

<sup>1,3</sup> Siirt Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, TÜRKİYE

<sup>2</sup>Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Diyarbakır, TÜRKİYE

<sup>1</sup>erhonat@gmail.com, <sup>2</sup>mhtaslan2010@gmail.com, <sup>3</sup>saitizgi@siirt.edu.tr

(Geliş/Received: 18.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 22.12.2021)

**ÖZ:** Hidrojen depolamada kullanılan bor kaynaklı bileşiklerin başında metal hidrürler gelmektedir. Bu bileşiklerden potasyum borhidrür; düşük maliyetli olması, zehirli olmaması, yüksek sıcaklıklarda kararlı olması vb. özelliklerinden dolayı önemli bir hidrojen depolama kaynağıdır. Hidroliz sonucunda kendi yapısındaki hidrojen kadar hidrojenin sudan temin edilmesini sağlayan potasyum borhidrür, hidrojen kaynağı olarak kullanılması durumunda birçok avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada, potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılmak üzere kobalt (Co) ve kromdan (Cr) sentezlenen bimetalik nanokatalizörün katalitik parametreleri incelenmiştir. Katalizör sentezi ve etkisi için sırasıyla metal birleşme oranı, çözücü ortamı, katalizör miktarı, potasyum borhidrür konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri ışığında hidroliz tepkimesi optimum verileri elde edilmiştir. En iyi şartlarda hidrojen üretim hızı 2448,24 mL/g.min olarak belirlenmiştir. Katalizör performansını belirlemek üzere yapılan tekrarlı kullanımlar sonucunda 8. Kullanıma kadar %100 ürün veriminin sağlandığı belirlenmiştir. Tepkime kinetiği incelendiğinde tepkimenin 0. Dereceden olduğu, tepkime aktivasyon enerjisinin ise 41,3 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonucu olarak yakıt hücrelerinde hidrojen kaynağı olarak potasyum borhidrürün kullanılması durumunda hidrojen üretimi için Co-Cr katalizörünün kullanımının yerinde olacağı değerlendirilmektedir. Potasyum borhidrür, diğer hidrojen depolama özelliğindeki bileşiklere göre daha az oranda hidrojen depoladığından bugüne kadar çok araştırılmamıştır. Fakat bu çalışmada görüldüğü gibi hidrolizi sonucunda yüksek oranda hidrojen üretimi sağlanmıştır. Dolayısıyla, ileriki süreçte benzer çalışmalarla çokça karşılaştırılması beklenmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Co-Cr Katalizörü, Hidrojen, Katalizör, Potasyum Borhidrür

### Investigation of the Catalytic Effect of Cobalt Based Metallic Nano Catalyst on the Potassium Boron Hydride Hydrolysis Reaction

**ABSTRACT:** Metal hydrides are the leading boron based compounds used in hydrogen storage. Potassium boron is hydride; low cost, non-toxic, stable at high temperatures of these compounds, etc. as it is an important source of hydrogen storage due to its properties. Potassium boron hydride, which provides hydrogen as much as the hydrogen supplied from water as a result of hydrolysis, provides many advantages if it is used as a hydrogen source. In this study, the catalytic parameters of bimetallic nanocatalyst synthesized from cobalt (Co) and chromium (Cr) were investigated so as to use in potassium boron hydride hydrolysis. For the catalyst synthesis and effect, the optimum data for the hydrolysis reaction were obtained in the light of metal incorporation ratio, solvent medium, catalyst amount, potassium borohydride concentration and temperature parameters, respectively. Under the best conditions, the hydrogen production rate was determined as 2448.24 mL/g.min. As a result of repeated use to determine the catalyst performance, it was determined that 100% product yield was achieved until the 8th use. When the reaction kinetics were examined, it was determined that the reaction was of the 0th

order and the activation energy of the reaction was 41.3 kJ/mol. As a result of the study, it is considered that the use of Co-Cr catalyst for hydrogen production will be appropriate if potassium borohydride is used as a hydrogen source in fuel cells. Since potassium borohydride stores less hydrogen than other hydrogen-storing compounds, it has not been studied much until now. However, as shown in this study, it enables pretty high hydrogen production. Therefore, it is expected to encounter many similar studies in the future.

**Keywords:** Co-Cr Catalyst, Hydrogen, Catalyst, Potassium Borohydride

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Enerji, insanoğlunun hayatını iyi şartlarda devam ettirmesi için en çok ihtiyaç duyduğu temel gereksinimlerin başında gelmektedir. Uzun bir zaman diliminden beri ilk sıralarda yer edinen bu ihtiyaç, günümüzde ağırlıklı olarak fosil kaynaklı yakıtlardan elde edilmektedir. Bu yakıtların sınırlı oluşu ve kullanımından sonraki atıkların çevre üzerindeki olumsuz etkisi, alternatif enerji kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmıştır. Günümüzde fosil kaynaklı yakıtlara alternatif olabilecek ve enerji üretiminde kullanılacak yenilenebilir enerji kaynakları, araştırmacılar tarafından çokça araştırılmaktadır (İzgi, 2016).

Fosil kaynaklı yakıtlara alternatif olabilecek enerji taşıyıcısı olma özelliğindeki hidrojen, araştırma konuları içerisinde araştırmacıların en çok araştırdığı konuların başında gelmektedir. Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımını gerektiren temel etmenlerin başında birçok kaynaktan elde edilmesi gelmektedir. Hidrojenin elde edilmesine imkân tanıyan bu kaynaklar; başta su olmak üzere, kömür, petrol, doğal gaz, borhidrürler, organik ve inorganik maddeler olmak üzere hidrojenin birçok kaynaktan üretimi mümkündür (Dincer, 2002).

Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımının en önemli gerekliliklerinden biri de son ürünlerinin çevre dostu olması ve fosil kaynaklı yakıtların aksine sera gazı etkisine sağladığı olumlu etkidir. Proton Değişim Membranı (PEM) olarak adlandırılan yakıt hücreleri aracılığıyla enerji üretiminde kullanılan hidrojen, atık madde olarak doğaya su buharı salmaktadır. PEM yakıt teknolojisi günümüzde hazır ve hidrojenden enerji üretiminde aktif olarak kullanılmakla birlikte gelişimini devam ettirmektedir (Şahin ve ark., 2016).

Hidrojenin yakıt hücrelerinde enerji taşıyıcısı olarak kullanımının önündeki en önemli engel olarak taşınma ve depolanma sorunu gelmektedir. Hidrojenin bu hücrelerde mevcut kullanımı gaz şeklinde olup, bu kullanım ek maliyet ve güvenlik risklerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu sıkıntının aşılması hidrojenin metal hidrürlerde kimyasal olarak depolanmasıyla büyük oranda giderilmektedir (Kim ve Sholl 2010, İzgi ve ark., 2020). Bu avantajlarından dolayı bor (B) esaslı metal hidrürler (NaBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub>, Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 2000' li yılların başından bu yana yoğun bir şekilde incelenmektedir (Özkar ve Zahmakıran, 2005; Dinçer 2002, Onat ve ark., 2021).

Bor kaynaklı metal hidrürlerin hidroliz tepkimeleri genel olarak Eşitlik 1' deki gibidir.



Eşitlik 1' de hidroliz olan metal (Me) hidrürler, eşitlikte görüldüğü gibi hidroliz sonucunda yapılarında barındırdıkları hidrojen (H<sub>2</sub>) kadar hidrojenin sudan da elde edilmesini sağlamaktadırlar (Jain ve ark., 2010).

Potasyum borhidrür (KBH<sub>4</sub>), hidrojenin kimyasal olarak depolanmasını sağlamaktadır. Bu özelliği ile hidrojenin taşınma ve depolanma sorunu büyük oranda ortadan kalkmaktadır (Kılınç ve Şahin 2019). Sodyum borhidrürden sonra kullanım alanı en geniş metal hidrürlerin başında gelen potasyum borhidrür, gerek hidrojen üretimi gerekse diğer kimyasal proseslerde çokça karşımıza çıkan bir bileşiktir (Laversenne ve ark., 2008, Xu ve ark., 2011). Potasyum borhidrürün en çok kullanıldığı alanların başında indirgeyici özelliğinden yararlanılarak gerçekleştirilen indirgenme tepkime teknolojileri gelmektedir (Onder ve Ozay

2020). Bunun yanında tekstil boyalarının, antibiyotiklerin, steroid preparatlarının ve vitaminlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Potasyum borhidrürün bir diğer önemli kullanım alanı inorganik, kompleks ve organik tuzların hidratlarındaki su içeriği tayininde kullanılmasıdır (Jain ve ark., 2010). Potasyum borhidrür yapısında teorik olarak %7,42 oranında hidrojen barındırmaktadır.



Eşitlik 2’de verilen tepkime hızı katalizörle ayarlanabilmektedir (Keskin ve ark., 2020). Bu durum PEM yakıt teknolojisi için gerekli olan hidrojen ihtiyacının katalizör aracılığıyla esnek bir şekilde üretiminin mümkün olduğu anlamına gelir. Bu durum bor kaynaklı hidrojen depolama teknolojisinin önemini daha da artırmaktadır.

Termodinamik açıdan istemli olan bir kimyasal olayın hızlanmasını sağlayan maddeler katalizör olarak adlandırılmaktadır. Katalizörler genel olarak tepkimenin aktivasyon enerjisini ( $E_a$ ) değiştirerek, tepkimenin başka bir mekanizma üzerinden yürümesini sağlarlar. Mekanizma değişimi bazen tepkime basamaklarının artması ya da azalması şeklinde olabilir. Bununla beraber genel olarak katalizörlerin tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek, tepkimenin daha hızlı yürümesini sağladığı söylenebilir (Hagen, 2015). Katalizör yüzey alanı, kullanılan maddelerin aktifliğini açığa çıkarmada önemli bir etkiye sahiptir. Bunun yanında metal yapıların oluşturduğu kristal örgü yapısı, birden fazla metalin kullanıldığı katalizör yapıları, geçiş metalleri d bandındaki elektron geçişleri gibi özellikler katalizör olarak kullanılan metal yapılarının katalitik etkinliğini belirlemektedir.

Katalizör etki ettiği substrat ile olan haline göre homojen ya da heterojen katalizör olarak adlandırılmaktadır. Genel olarak katalizör substratla aynı hale sahipse homojen, farklı bir halde ise heterojen katalizör olarak adlandırılır. Kendi içerisinde farklı avantaj ve dezavantajlara sahip olan bu katalizör türleri içinde geri kazanımının kolay olması ve tepkime hız kontrolünü sağlaması açısından heterojen katalizör kullanımına daha çok rastlanmaktadır (Taştaban, 2019). Katalizörler genellikle reaksiyon hızını arttıran maddeler olmasına rağmen reaksiyon hızını azaltan katalizörler de vardır. Reaksiyon hızını azaltan katalizörler inhibitör olarak adlandırılır.

Katalizörler başta kimya endüstrisi olmak üzere birçok alanda kullanım alanına sahip yapılardır. Katalizör, tepkimeyi hızlandırmakla birlikte reaksiyon kontrolü ve ürün seçimini sağlaması katalizörün önemini artırmaktadır. Metal hidrürlerden hidrojen üretimi farklı katalitik parametreler açısından çokça incelenmiş olmakla birlikte araştırmalar devam etmektedir. Potasyum borhidrürden hidrolizle hidrojen üretimi yakın zamanda incelenmeye başlanmıştır. Yapılan çalışmalar Rh, Ru, Pt, gibi değerli metal sınıfına giren yapılar etrafında yoğunluk kazanmıştır. Bu çalışmada değerli metallere göre daha uygun maliyetli etkinliği yüksek kobalt metalinin kromla farklı oranlarda birleşimiyle yüksek aktiviteye sahip katalizör yapısı sentezi sağlanmış ve potasyum bor hidrürün hidroliz parametreleri incelenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

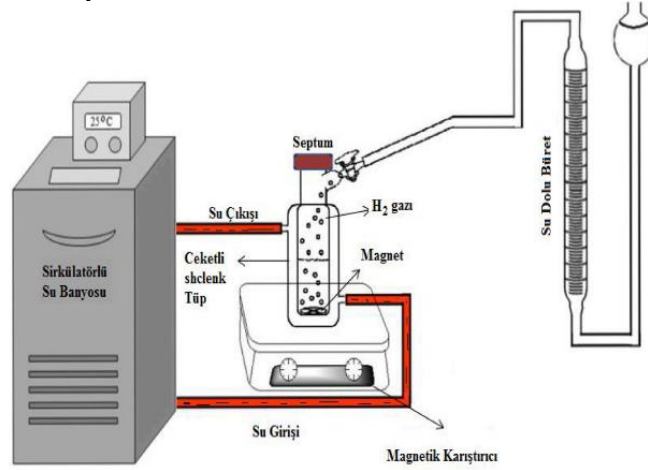
Bu çalışmada katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar Merck’ ten temin edilmiş kimyasallardır. Metal kaynakları: kobalt tuzu olarak kobalt klorür hekza hidrat ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) %99 saflıkta, krom tuzu olarak krom klorür hekza hidrat ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) %98 saflıkta kullanılmıştır. İndirgenme işleminde kullanılan sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) ve hidrolizde kullanılan potasyum borhidrür %98 saflıktadır. .

Saf su ortamında erlen içerisinde 50 mL saf su ile birlikte alınan metal tuzlarının herhangi bir destek malzemesi kullanılmadan ıslak emdirme (White ve ark., 2009) yöntemi ile (16 Saat) metal etkileşmesi sağlandı. Bu işlem azot gazı altında gerçekleştirildi. Emdirme işleminden sonra oda koşullarında azot atmosferinde sodyum borhidrür altında saf su ortamında katalizör yapılarının indirgenmesi sağlandı. İndirgenme işlemleri 500 rpm dönüş hızında 60 dakikada tamamlandı. 20 mL çözelti içerisinde çözünen 20 mmol sodyum borhidrür varlığında belirlenen metal birleşme oranlarında her seferinde madde miktarları sabit olacak şekilde indirgenme sağlandı. İndirgenme işleminin ardından süzme işlemi ile elde edilen katalizör yapıları azot gazı atmosferinde 60 o C’ ta etüvde (Nüve) 16 saat süreyle kurutuldu.



Kurduğu gözlemlenen katalizörler yapılarının agat havan aracılığıyla boyut küçültülmesi yapıldı. Ufalanen katalizör yapıları potasyum borhidrür hidroliz tepkimelerinde kullanıldı.

Potasyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimini gösteren deneysel çalışma sistemi Şekil 1' deki gibidir. Hidroliz deney sistemi sıcaklık kontrollü sirkülasyonlu su banyosu, ceketli tüp, manyetik karıştırıcı, dereceli büret ve bağlantı hortumlarından oluşmaktadır. Ceketli tüp deney ortamını sağlamaktadır. Manyetik karıştırıcı ve su banyosu hidroliz reaksiyonun her bir hidroliz için belirli şartlar altında uygulanmasını sağlamaktadır. Dereceli büret açığa çıkan hidrojen gazının ölçülmesinde kullanılmaktadır. Şekil 1' deki hidroliz düzeneğinden yararlanılarak zamana bağlı elde edilen hidrojen gazı ham verileri işlenerek tepkime ayrıntılı incelenmiştir.

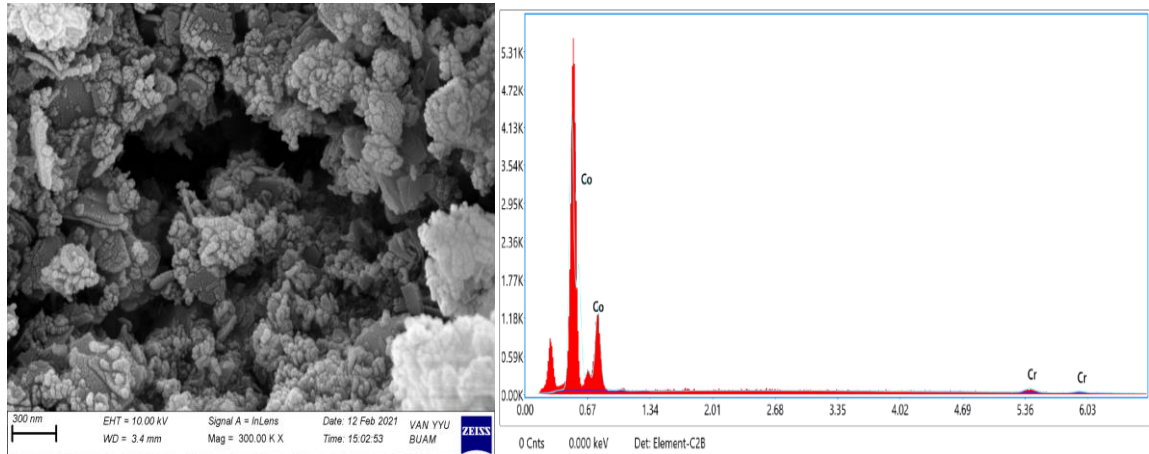


Şekil 1. Hidroliz tepkimesi reaksiyon düzeneği

Figure 1. Hydrolysis hydrolysis reaction mechanism

## BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Çalışma kapsamında sadece kobalt içeren katalizör ile farklı oranlarda kobalt ve krom birleşimlerinde katalizör sentezi yapılmıştır. Sentezlenen katalizör yapılarının tanımlanması ve uygulama ile tutarlılığını belirlemek için öncelikle katalizörlerin EDX ve SEM analizleri yapılarak katalizör yapısı tanımlanmıştır. Katalizör yapılarının aydınlatılmasının ardından katalizör performanslarının ölçülmesi ve optimum verilerin belirlenmesi için hidroliz deneyleri yapılmıştır. Hidroliz tepkimelerinde optimum değerlerin saptanmasına yönelik yapılan işlemler sırasıyla; katalizör metal oranı, çözücü etkisi, katalizör miktarı, potasyum borhidrür konsantrasyonu ve sıcaklık değerlerinin incelenmesi şeklindedir.



SEM Görüntüsü

EDX Analizi

Şekil 2. Co-Cr Katalizörünün SEM ve EDX analiz sonuçları

Figure 2. SEM and EDX analysis results of Co-Cr Catalyst

### Katalizör karakterizasyonu (Catalyst characterization)

Katalizör karakterizasyonunu belirlemek için katalizörün EDX ve SEM analizleri yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarına ilişkin elde edilen veriler Şekil 2' de verilmiştir.

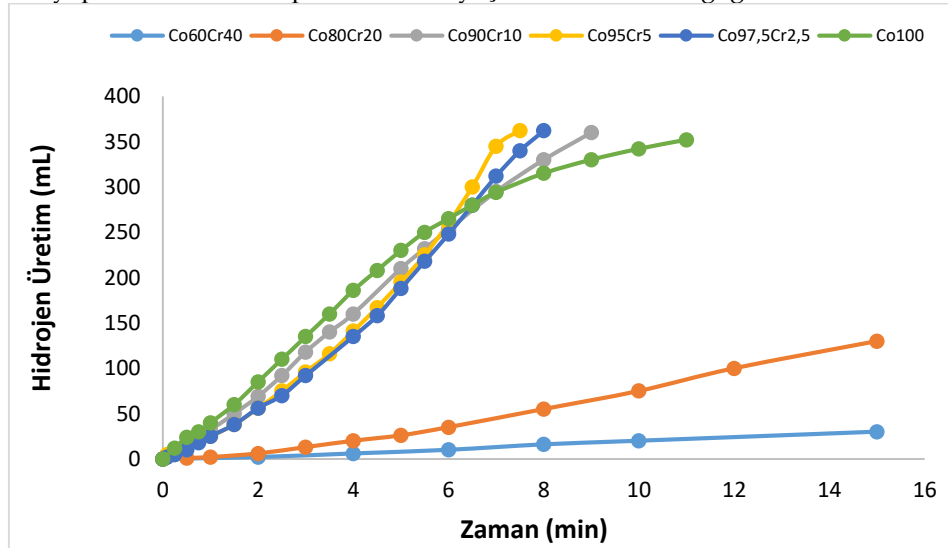
Şekil 2' deki analiz sonuçları incelendiğinde geniş yüzey alanına sahip bimetalik katalizör yapısının elde edildiği görülecektir. EDX analiz sonucu ile katalizör sentez aşamasında kullanılan metal birleşme oranlarının tutarlı olduğu açıkça görülmektedir. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizör yapısının aydınlatılması için SEM ve EDX analizlerinin arzu edildiği gibi çalışma amacına uygun olduğu belirlendi.

### Hidrolizler ve Optimum Veriler (Hydrolysis and Optimum Data)

Katalizör tanımlama işlemlerinden sonra hidrojen üretimine yönelik Şekil 1' de verilen deney düzeneği kullanılarak hidroliz tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Hidroliz tepkimelerinde hidrojen üretimi için en iyi şartların belirlenmesi kapsamında sırasıyla; metal birleşme oranı, KOH etkisi, katalizör miktarı, KOH konsantrasyonu, sıcaklık etkisi verileri sırasıyla incelenmiştir.

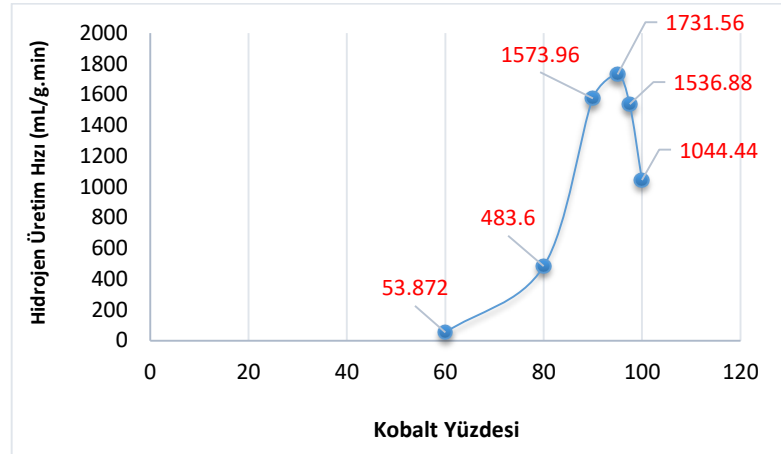
### Metal birleşme oranı (Metal incorporation rate)

Proje çalışmasının ilk aşaması katalizör olarak kullanılan metallerin birleşme oranıdır. Bu kapsamda yapılan sentezler sonucunda elde edilen katalizörlerin potasyum borhidrür hidrolizine ilişkin hidrojen üretim verileri Şekil 3' te verilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde %95 oranında kobalt, %5 oranında krom içeren katalizör yapısının hidroliz tepkimesini en iyi şekilde katalizlediği görülecektir.



Şekil 3. Katalizördeki kobalt oranına göre hidrojen üretimi, 30 ° C, 25 mg katalizör, %5 KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>  
Figure 3. Hydrogen production by cobalt ratio in the catalyst, 30 ° C, 25 mg catalyst, 5% KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>

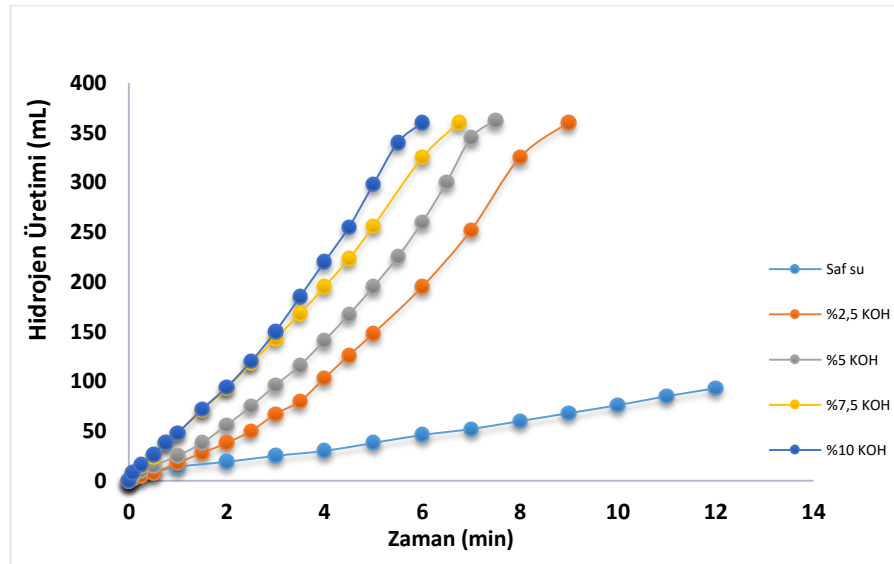
Kobalt oranına bağlı hidroliz tepkimeleri grafikleri Şekil 3' te verilmiştir. Şekil 4' te elde edilen verilerden yola çıkarak türetilen hidrojen üretim hızına ilişkin grafik Şekil 4' te verilmiştir. Katalizör miktarı başına en iyi hidrojen üretim hızının %95 oranında kobalt, %5 oranında krom içeren katalizör yapısında elde edildiği belirlendi. En iyi metal oranına karşın elde edilen hidrojen üretim hızı 1731,56 mL/g.min' dir. Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında metal molar birleşme oranı olarak %95 kobalt, %5 krom içeren katalizör yapısıyla devam edilmiştir.



Şekil 4. Katalizör kobalt oranına bağlı hidrojen üretim hızı, 30 ° C, 25 mg katalizör, %5 KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>  
 Figure 4. Hydrogen production rate depending on the cobalt ratio in the catalyst, 30 ° C, 25 mg catalyst, 5% KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>

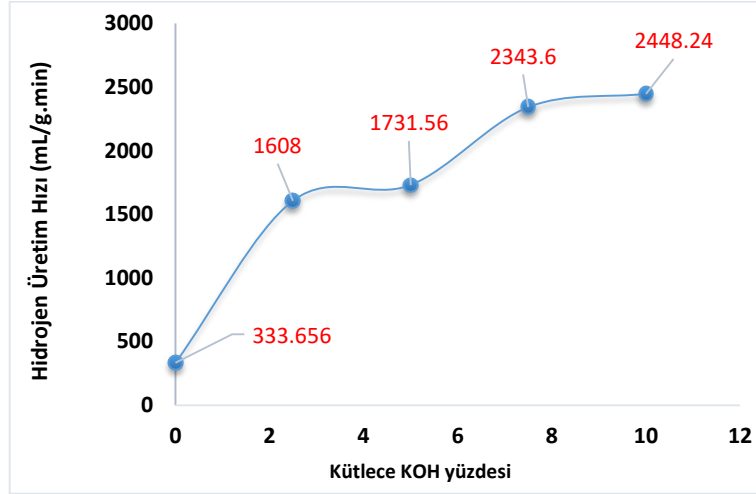
#### KOH etkisi (KOH effect)

Katalizör metal birleşme oranı belirleme işleminden sonra çözücü etkisi incelendi. Potasyum borhidürün hidrojen kaynağı olarak kullanılması nedeniyle, çözücü ortamı etkisine KOH ile bakılmıştır. Hidroliz verilerine ilişkin grafik Şekil 5' te verilmiştir. Potasyum borhidürün az da olsa kendiliğinden hidrolizlenmesinin önüne geçmek ve katalizöre çözücü etkisini belirlemek için yapılan hidroliz çalışmaları sonucunda potasyum hidroksit oranının artmasıyla birlikte tepkime hızının arttığı belirlendi. Katalitik sürecin fazla KOH kullanımından zarar görmesi ve maliyet artıran nedenlerden dolayı KOH çözücü konsantrasyonu en yüksek derişim değeri olarak kütlece % 10' luk KOH derişiminde çözücü ortamı ile veri incelemesi tamamlanmıştır.



Şekil 5. KOH derişimine bağlı hidrojen üretimi, 30 ° C, 25 mg katalizör (%95 Co-%5 Cr), 0,2 g KBH<sub>4</sub>  
 Figure 5. Hydrogen production depending on KOH concentration in solution, 30 ° C, 25 mg catalyst (95% Co-5% Cr), 0,2 g KBH<sub>4</sub>

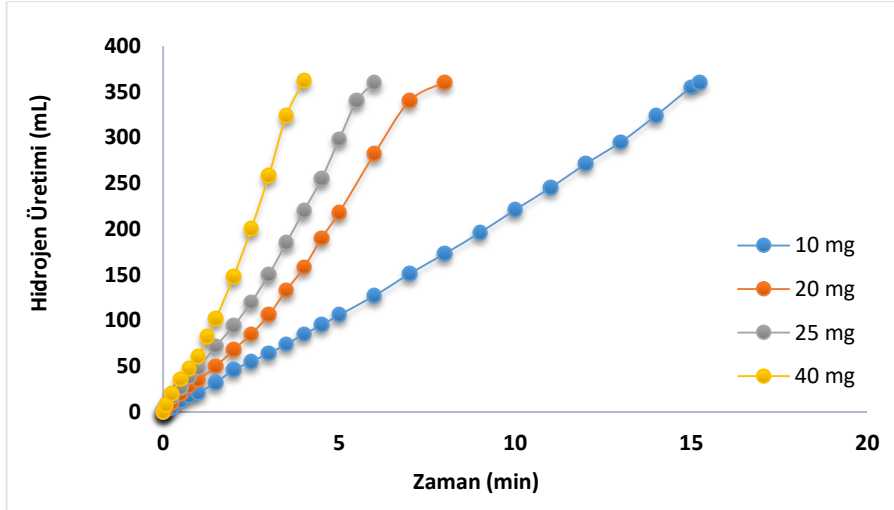
Hidrojen kaynağı olarak potasyum borhidürün kullanılmasından dolayı çözücü ortamı olarak potasyum hidroksit incelemesine ilişkin hidrojen üretim hızı verileri Şekil 6' da verilmiştir. Şekil 6 incelendiğinde Co-Cr katalizörünün % 10' luk KOH varlığında en iyi performansı gösterdiği görülecektir. % 10' luk KOH varlığında yapılan hidroliz sonucunda elde edilen hidrojen üretim hızı 2448,24 mL/g.min' dir.



**Şekil 6.** KOH derişimine bağlı hidrojen üretim hızı, 30 ° C, 25 mg katalizör (%95 Co-%5 Cr), 02 g KBH<sub>4</sub>  
**Figure 6.** Hydrogen production rate depending on KOH concentration in solution, 30 ° C, 25 mg catalyst (95% Co-5% Cr), 02 g KBH<sub>4</sub>

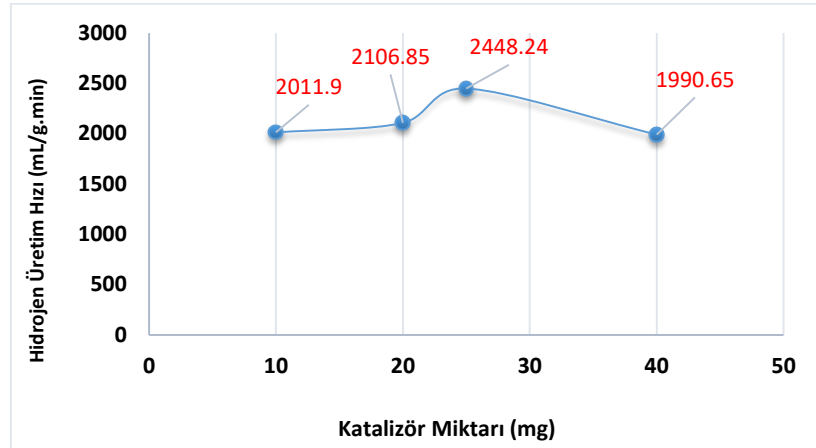
#### Katalizör miktarı (Amount of catalyst)

Çözücü ortamı için uygun KOH derişimi belirlendikten sonra en iyi katalizör miktarı oranı belirleme işlemi için diğer şartlar sabit tutulmak şartıyla farklı katalizör değerlerindeki hidrolizler gerçekleştirildi. Katalizör miktarına bağlı hidrojen üretimleri Şekil 7' de verilmiştir. Katalizör miktarının artmasına paralel hidrolizin daha kısa sürede tamamlandığı Şekil 7' de görülmektedir.



**Şekil 7.** Katalizör miktarına bağlı hidrojen üretimi, 30 ° C, %10 KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>  
**Figure 7.** Hydrogen production depending on the amount of catalyst, 30 ° C, 10% KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>

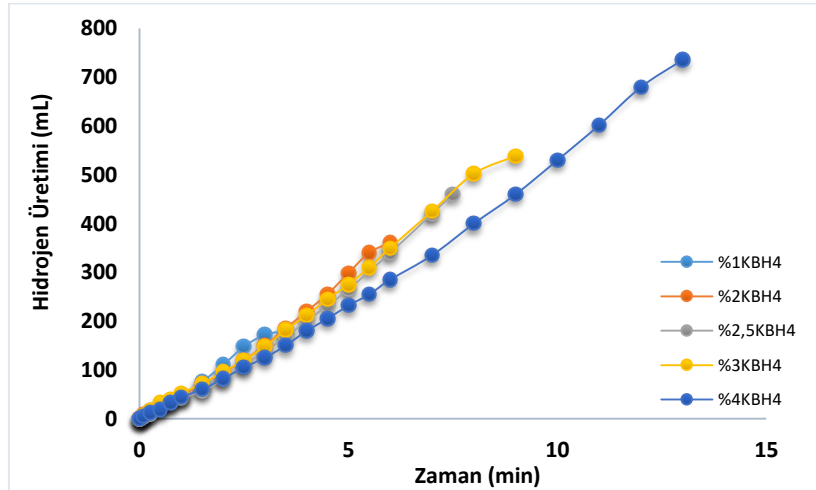
Katalizör miktarına bağlı hidrojen üretim hızı Şekil 7' deki verilerden yararlanılarak hesaplandığında Şekil 8' deki hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. Artan katalizör miktarıyla tepkime hızı artmasına paralel en iyi hidrojen üretim hızının 25 miligramlık katalizör miktarı kullanımında elde edildiği belirlenmiştir. 25 mg' daki hidrojen üretim hızı 2448,24 mL/g.min' dir. Hidroliz çalışmalarında bundan sonraki süreçte katalizör miktarı olarak 25 mg ile devam edilmiştir.



Şekil 8. Katalizör miktarına bağlı hidrojen üretim hızı, 30 ° C, %10 KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>  
 Figure 8. Hydrogen production rate depending on the amount of catalyst, 30 ° C, 10% KOH, 0,2 g KBH<sub>4</sub>

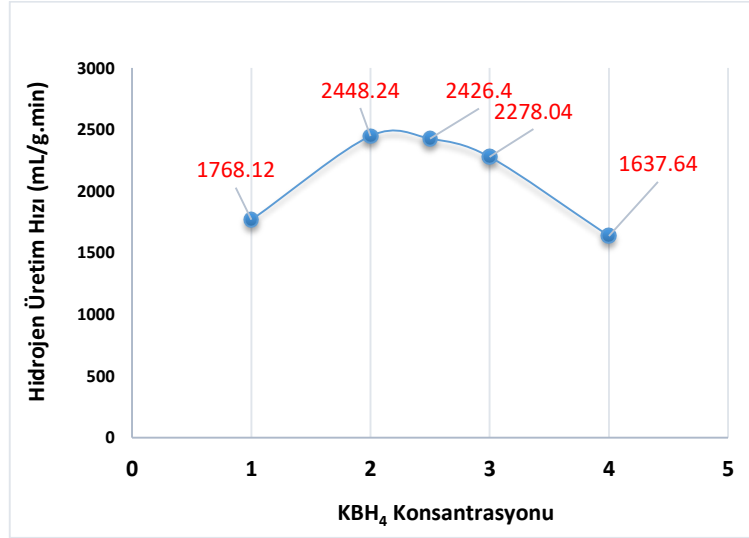
#### Potasyum borhidrür konsantrasyonu (Potassium borohydrite concentration)

Katalizör etkinliğinde önemli rol alan çözücü ortamı ve katalizör miktarı belirleme işlemlerinden sonra potasyum borhidrür konsantrasyonu hidroliz verilerine bakıldı. Farklı potasyum borhidrür konsantrasyonları hidroliz verilerine ilişkin hidrojen üretim grafiği Şekil 9' da verilmiştir. Artan potasyum borhidrür konsantrasyonlarına karşın hidrojen üretim hızında az da olsa düşmenin olduğu belirlendi. Bu durum oluşan potasyum meta boratın katalizör etkinliğini azaltmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 9. KBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı hidrojen üretimi, 30 °C, %10 KOH, 25 mg katalizör (%95 Co-%5 Cr)  
 Figure 9. Hydrogen production due to KBH<sub>4</sub> concentration, 30 ° C, 10% KOH, 25 mg catalyst (95% Co-5% Cr)

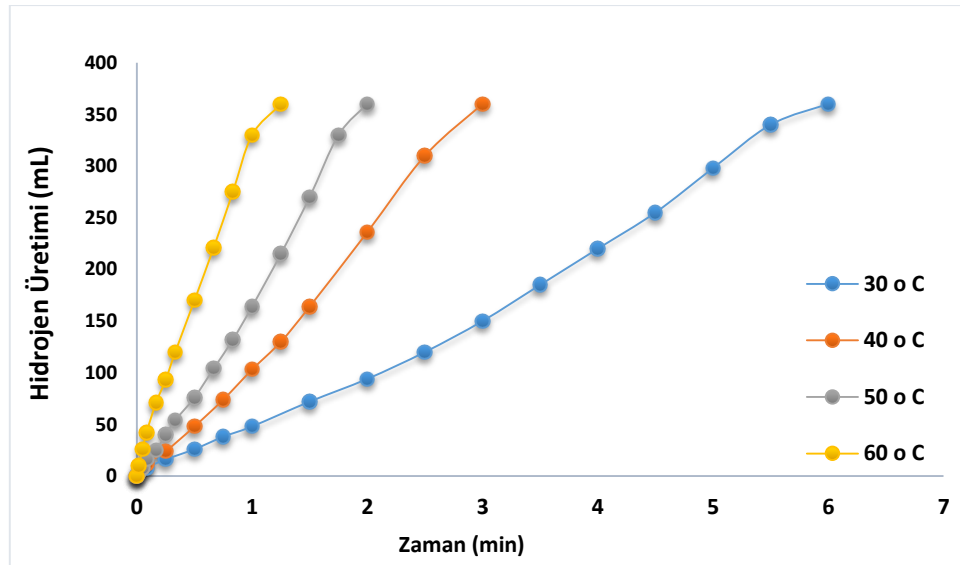
Potasyum borhidrür konsantrasyonuna bağlı hidrojen üretim hızı grafiği Şekil 10' da verilmiştir. Grafik incelendiğinde en iyi hidrojen üretim hızının %2 lik KBH<sub>4</sub> konsantrasyonunda elde edildiği görülecektir.



Şekil 10. KBH<sub>4</sub> konstantrasyonuna bağlı hidrojen üretim hızı, 30 ° C, %10 KOH, 25 mg katalizör (%95 Co-%5 Cr)  
Figure 10. Hydrogen production rate due to KBH<sub>4</sub> concentration, 30 ° C, 10% KOH, 25 mg catalyst (95% Co-5% Cr)

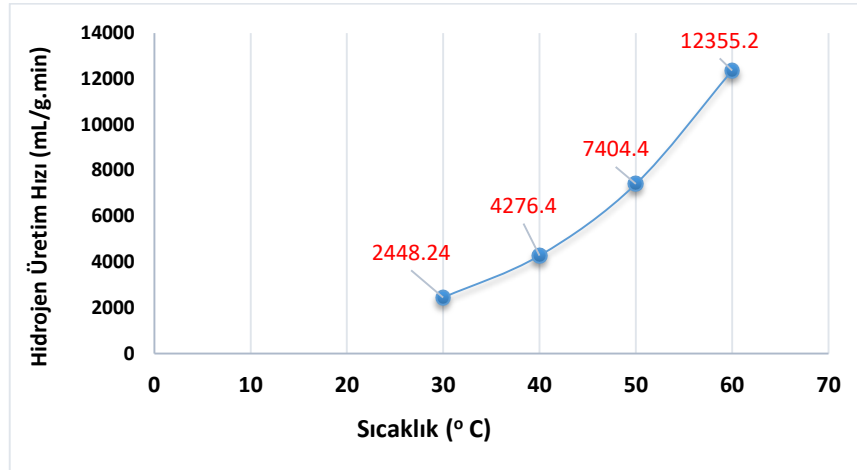
#### Sıcaklık etkisi (Effect of Temperature)

Katalitik tepkimelerin önemli parametrelerinden biri de sıcaklığın reaksiyon hızına olan etkisidir. Bu çalışmada sıcaklığın Co-Cr katalizörü hidroliz tepkimesine olan etkisi Şekil 11' de verilen grafikte görülmektedir. Etkin çarpışma teorisini destekler nitelikte sıcaklık artışına bağlı raksiyon hızı artmaktadır.



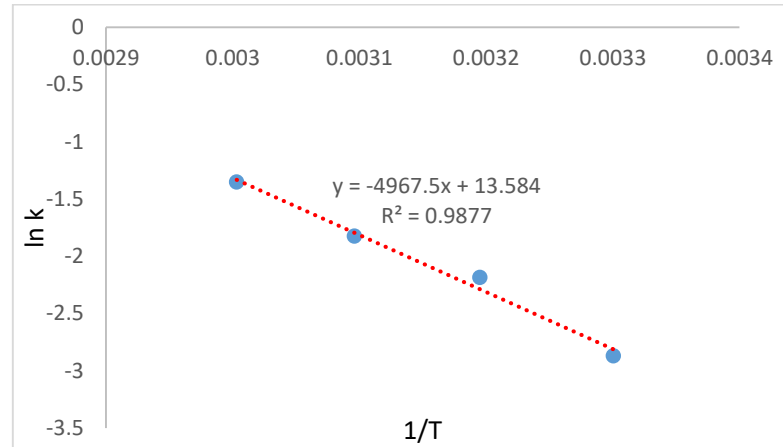
Şekil 11. Sıcaklığa bağlı hidrojen üretimi, 30 ° C, %10 KOH, 25 mg katalizör (%95 Co-%5 Cr)  
Figure 11. Temperature dependent hydrogen production, 30 ° C, 10% KOH, 25 mg catalyst (95% Co-5% Cr)

Sıcaklık artışına bağlı hidrojen üretim hızı Şekil 12' deki grafikte verilmiştir. 30, 40, 50 ve 60 ° C taki deney şartlarında yapılan hidrolizlerde sırasıyla 2448,24, 4276,4, 7404,4 ve 12355,2 mL/g.min hızında hidrojen üretimi hızları elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak Co-Cr katalizörü varlığında çok yüksek oranlarda hidrojen üretiminin mümkün olduğunu Şekil 12 de açıkça görmekteyiz.



Şekil 12. Sıcaklığa bağlı hidrojen üretim hızı, 30 ° C, %10 KOH, 25 mg katalizör (%95 Co-%5 Cr)  
Figure 12. Temperature dependent hydrogen production rate, 30 ° C, 10% KOH, 25 mg catalyst (95% Co-5% Cr)

### Tepkime kinetiği (Kinetics of Reaction)



Şekil 13. KBH<sub>4</sub> hidroliz tepkimesi Co-Cr katalizörü katalitik etkisi 0. derece Arrhenius eşitliği grafiği  
Figure 13. 0th order Arrhenius equation graph of the catalytic effect of Co-Cr catalyst on the KBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction

Sıcaklık verilerinden elde edilen önemli parametrelerden biri de Arrhenius eşitliğinden yola çıkarak belirlenen aktivasyon enerjisidir (Onat, 2016). Hidroliz tepkimesinde katalizör tarafından katalize edilen potasyum borhidür hidrolizinin hidrojen üretimi, aşağıdaki Arrhenius denklemi (Eşitlik 3) ile tarif edilebilir:

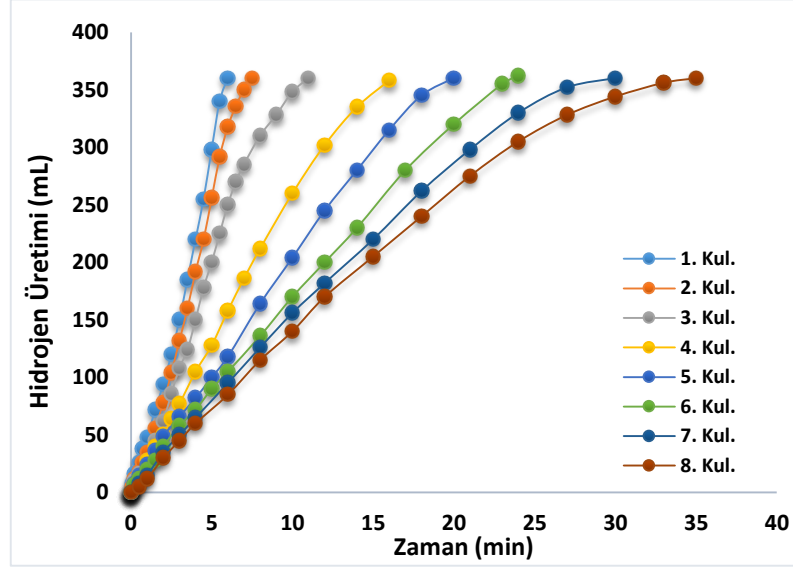
$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (3)$$

Burada R, evrensel gaz sabiti (8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>), k, oran sabiti A, Arrhenius faktörü olarak bilinen bir sabittir ve T, mutlak sıcaklıktır (K). Şekil 13' te görülen değerler, Şekil 11' den elde edilen değerlerdir. Şekil 11' de elde edilen verilerden yola çıkarak Şekil 13' teki gibi ln k' ya karşı 1/T grafiği çizildiğinde elde edilen eğim değeri Eşitlik 3' de verilen Arrhenius denkleminde yerine yazıldığında tepkimenin aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) 41,3 kJ/mol olarak bulunur.

### Tekrarlı kullanım (Repeated use)

Co-Cr katalizörünün potasyum borhidür hidrolizine ilişkin tekrarlı hidrojen üretim verileri Şekil 14' te verilen grafikteki gibidir. Tekrarlı kullanımlarda her seferinde katalizör süzme işlemi sırasında dört

defa saf suyla yıkandı. Ardından katalizör sentez sürecinde belirtildiği gibi azot atmosferinde kurutuldu. Katalizör yüzde dönüşüm verileri için yapılan tekrarlı deneylerinden 8. tekrarın sonunda bile katalizörün %100 dönüşüm değerlerinde tepkimeyi katalizlediği belirlenmiştir. Başta katalizör etkin yüzeyine etki eden meta borat yapısı olmak üzere çoklu kullanıma bağlı katalizör etkinliğinin düştüğü belirlenmiştir.



Şekil 14. KBH<sub>4</sub> hidroliz tepkimesi Co-Cr katalizörü çoklu kullanım grafiği

Figure 14. KBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction Co-Cr catalyst multiple use graph

## SONUÇ (CONCLUSION)

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizör yapısının aydınlatılması için SEM ve EDX analizlerinin arzu edildiği gibi çalışma amacına uygun olduğu belirlendi.

Kobalt ve kromdan oluşan bimetalik katalizör yapısı için en iyi birleşme oranı molar derişim cinsinden %95 kobalt, %5 krom olarak belirlenmiştir. Hidroliz çalışmaları sonucunda en iyi potasyum hidroksit derişimi %10, en iyi katalizör miktarı 25 mg ve en iyi potasyum borhidrür konsantrasyonu %2 olarak belirlenmiştir. Co-Cr katalizörünün en iyi şartlardaki (30 ° C, 25 mg katalizör, %10 KOH ve %2 KBH<sub>4</sub> konsantrasyonu) hidrojen üretim hızı 2448,24 mL/g.min olarak belirlenmiştir. Yüksek potasyum borhidrür konsantrasyonuna karşılık hidrojen üretim hızının düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum potasyum metaboratın katalizör etkin yüzeyini kapattığını göstermektedir.

Katalitik tepkime reaksiyon hızının katalizör miktarı ve sıcaklık artışıyla orantılı bir şekilde arttığı belirlendi. Sıcaklık verilerinden yola çıkarak belirlenen tepkimenin 0. dereceden olduğu belirlendi. 0. derece tepkime denklemi verilerinden yola çıkarak Arrhenius eşitliğinde gerekli veriler yerine yazıldığında tepkimenin aktivasyon enerjisi 41,3 kJ/mol olarak belirlendi.

Potasyum borhidrür düşük miktarda hidrojen depolama özellikte bir bileşiktir. Buna rağmen sentezlenen Co-Cr katalizörleri varlığında 2448,24 mL/g.min gibi yüksek miktarda hidrojen üretimi gibi yüksek oranda hidrojen üretimi sağlamıştır. Bu değer literatürle karşılaştırıldığında (Keskin, 2019) bu çalışma kapsamında özgün bir şekilde sentezlenen Co-Cr katalizörleri varlığında yüksek oranda hidrojen üretiminin mümkün olduğu belirlenmiştir.

Hidrolizin sıcaklık ve kinetik verilerini gösterir değerler Çizelge 1' de verilmiştir.



**Çizelge 1.** Co-Cr Katalizörü Farklı Sıcaklık Değerlerindeki Hidroliz Verileri**Table 1.** Co-Cr Catalyst Hydrolysis Data at Different Temperatures

Sıcaklık ( ° C)	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g.min)	Tepkime Derecesi	R <sup>2</sup>	k
30	2448,24	0. Derece	0,9892	0,0568
40	4276,4	0. Derece	0,9942	0,1127
50	7404,4	0. Derece	0,993	0,1618
60	12355,2	0. Derece	0,9904	0,2589

**ÖNERİLER (SUGGESTIONS)**

Hidrojen yakıt teknolojisinde hidrojen kaynağı olarak potasyum borhidrürün kullanılması durumunda bu çalışma kapsamında elde edilen verilerden yola çıkarak yüksek değerlerde hidrojen üretiminin sağlanması mümkündür. Yüksek maliyetli malzemelerin kataliz çalışmalarında kullanıldığı göz önünde bulundurulduğunda, kobalt ve kromdan üretilen katalizör yapısının yüksek katalitik etki yanında düşük maliyetli teknolojilerin oluşmasını mümkün kıldığı görülmektedir. Ülkemizin bor minerali bakımından çok zengin olduğu göz önünde bulundurulduğunda bu çalışmaya benzer konularda yapılacak çalışmaların ülke ekonomisine olumlu katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Potasyum borhidrürün diğer bor bazlı hidrojen depolayan bileşiklere göre düşük değerlerde hidrojen depolaması daha az araştırılmasına neden olduğu söylenebilir. Fakat bu çalışma sonucunda görüldüğü gibi yüksek oranlarda hidrojen kazanımının mümkün olması, bundan sonraki süreçte potasyum borhidrürün daha çok araştırılacağına göstermektedir.



**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Dincer, İ., 2002, "Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems", *International journal of hydrogen energy*, 27(3), 265-285.
- Hagen, J., 2015, "Industrial catalysis: a practical approach", John Wiley & Sons.
- İzgi, M. S., 2016, "Effect of microwave irradiated Co-B-Cr catalyst on the hydrolysis of sodium borohydride", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(17), 2590-2597.
- İzgi, M. S., Ece, M. Ş., Kazici, H. Ç., Şahin, Ö., ve Onat, E., 2020, "Hydrogen production by using Ru nanoparticle decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> core-shell microspheres", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30415-30430.
- Jain, I. P., Jain, P., ve Jain, A., 2010, "Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides", *Journal of Alloys and Compounds*, 503(2), 303-339.
- Keskin, S., 2019, "Potasyum borhidrür (KBH<sub>4</sub>) hidrolizinin çeşitli katalizörler varlığında farklı parametrelere bağlı olarak incelenmesi", Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van.
- Keskin, M.S., Ağırtaş, M.S., Şahin, Ö., ve Horoz, S. 2020. An efficient TiO<sub>2</sub>-supported ruthenium (Ru/TiO<sub>2</sub>) catalyst for electrochemical hydrogen generation from aqueous potassium borohydride. *Digest journal of nanomaterials & biostructures (dijnb)*, 15(2).
- Kılınc, D., ve Şahin, Ö., 2019, "Metal-Schiff Base complex catalyst in KBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(34), 18848-18857.
- Kim, K. C., ve Sholl, D. S., 2010, "Crystal structures and thermodynamic investigations of LiK (BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KBH<sub>4</sub>, and NaBH<sub>4</sub> from first-principles calculations", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1), 678-686.
- Laversenne, L., Goutaudier, C., Chiriac, R., Sigala, C., ve Bonnetot, B., 2008, "Hydrogen storage in borohydrides comparison of hydrolysis conditions of LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> and KBH<sub>4</sub>", *Journal of*

- thermal analysis and calorimetry*, 94(3), 785-790.
- Onat, E., 2016, "Farklı şartlarda katalitik aktivitesi artırılan Co-B, Co-Ti-B, Ni-B katalizörleri varlığında sodyum borhidrür hidrolizinin incelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitlis Eren Üniversitesi, Bitlis.
- Onat, E., Çevik, S., Şahin, Ö., Horoz, S., ve İzgi, M. S., 2021, "Investigation of high catalytic activity catalyst for high hydrogen production rate: Co-Ru@ MOF", *Journal of the Australian Ceramic Society*, 1-7.
- Onder, A., ve Ozay, O. 2020. Fly ash as catalyst support material in the hydrolysis of ethylenediamine bisborane for hydrogen production: The use of coal-fired power plant waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(20), 11651-11661.
- Özkar, S., ve Zahmakıran, M., 2005, "Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru (0) nanoclusters as catalyst", *Journal of alloys and compounds*, 404, 728-731.
- Şahin, Ö., İzgi, M. S., Onat, E., ve Saka, C., 2016, "Influence of the using of methanol instead of water in the preparation of Co-B-TiO<sub>2</sub> catalyst for hydrogen production by NaBH<sub>4</sub> hydrolysis and plasma treatment effect on the Co-B-TiO<sub>2</sub> catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4), 2539-2546.
- Taştaban, M., 2019, "Katalitik ıslak peroksit oksidasyonu yoluyla azo boyar madde gideriminde kullanılmak üzere bentonit destekli katalizör sentezi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- White, R. J., Luque, R., Budarin, V. L., Clark, J. H., ve Macquarrie, D. J., 2009, "Supported metal nanoparticles on porous materials", Methods and applications. *Chemical Society Reviews*, 38(2), 481-494.
- Xu, D., Wang, H., Guo, Q., ve Ji, S., 2011, "Catalytic behavior of carbon supported Ni-B, Co-B and Co-Ni-B in hydrogen generation by hydrolysis of KBH<sub>4</sub>", *Fuel processing technology*, 92(8), 1606-1610.



## ANALYSIS OF THE EFFECT OF PHYSICAL PROPERTIES OF DRUG CO-CRYSTALS ON DISSOLUTION CONCENTRATION

<sup>1,2,3,4</sup>Sinem ELMAS , <sup>1</sup>Fatma Elif GENCELİ GÜNER 

<sup>1</sup> Chemical and Metallurgical Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, Istanbul Technical University, 34469, Maslak, Istanbul, TURKEY

<sup>2</sup> Faculty of Engineering and Natural Sciences, Sabanci University, Istanbul, TURKEY

<sup>3</sup> Integrated Manufacturing Technologies Research and Application Center, Sabanci University, Istanbul, TURKEY

<sup>4</sup> Composite Technologies Center of Excellence, Sabanci University-Kordsa, Istanbul, TURKEY

<sup>1,2,3,4</sup> [elmassinem@sabanciuniv.edu](mailto:elmassinem@sabanciuniv.edu), <sup>1</sup> [gencelie@itu.edu.tr](mailto:gencelie@itu.edu.tr)

(Geliş/Received: 14.10.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 27.12.2021)

**ABSTRACT:** Psoriasis is an itchy and non-contagious skin disease. Its treatment method varies according to the severity of the disease. In oral treatments used in heavy stages, dissolution behavior is a vital characterization parameter for evaluating cocrystal, understanding dissolution mechanism, and predicting bioavailability of the drug. In this study, dissolution of cocrystals used in psoriasis was investigated. Effect of (i) different shapes, (ii) sizes, and (iii) grinding of cocrystals on the dissolution were considered with ultraviolet-visible (UV/Vis) spectroscopy. Results show that different physical properties and grinding can significantly increase the dissolution of cocrystals.

**Keywords:** Cocrystal, Dissolution concentration, Grinding, UV/Vis spectroscopy

### İlaç Ko-Kristallerinin Fiziksel Özelliklerinin Çözünme Konsantrasyonuna Etkisinin Analizi

**ÖZ:** Sedef hastalığı bulaşıcı olmayan bir deri hastalığıdır. Hastalığın tedavi yöntemi şiddetine göre değişmektedir. Şiddetli evrelerde ağız yolu ile yapılan tedavilerde, çözünme davranışı, ko-kristali değerlendirmek, çözünme mekanizmasını anlamak ve ilacın biyoyararlanımını tahmin etmek için önemli bir karakterizasyon aşamasıdır. Bu çalışmada sedef hastalığının ağız yoluyla tedavisinde kullanılan ko-kristallerin (i) farklı şekil, (ii) boyutlarının ve (iii) öğütme işleminin çözünme davranışı üzerindeki etkisi ultraviyole-görünür (UV/Vis) spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Çözünme konsantrasyonunun değişen fiziksel özellikler ve öğütme işlemi ile birlikte arttığı kanıtlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kokristal, Çözünme konsantrasyonu, Öğütme, UV/Vis spektroskopisi

## 1. INTRODUCTION

Active pharmaceutical ingredient (API) is the term used to refer to the biologically active ingredient of a drug (e.g., tablet, capsule). These components play a direct role in diagnosing, curing, treating, or preventing the disease. Drugs usually consist of several ingredients, in this case, API is the primary ingredient, and other ingredients are often known as an excipient and should always be biologically safe (Chan et al., 2014). Pharmaceutical ingredients can be divided into several categories according to their solid-state form, namely, the formation of salts, amorphous, polymorphs, hydrates, solvates, and cocrystals, as illustrated in Figure 1. Each solid form provides different physicochemical properties such as solubility, bioavailability. (Schultheiss & Newman, 2009).

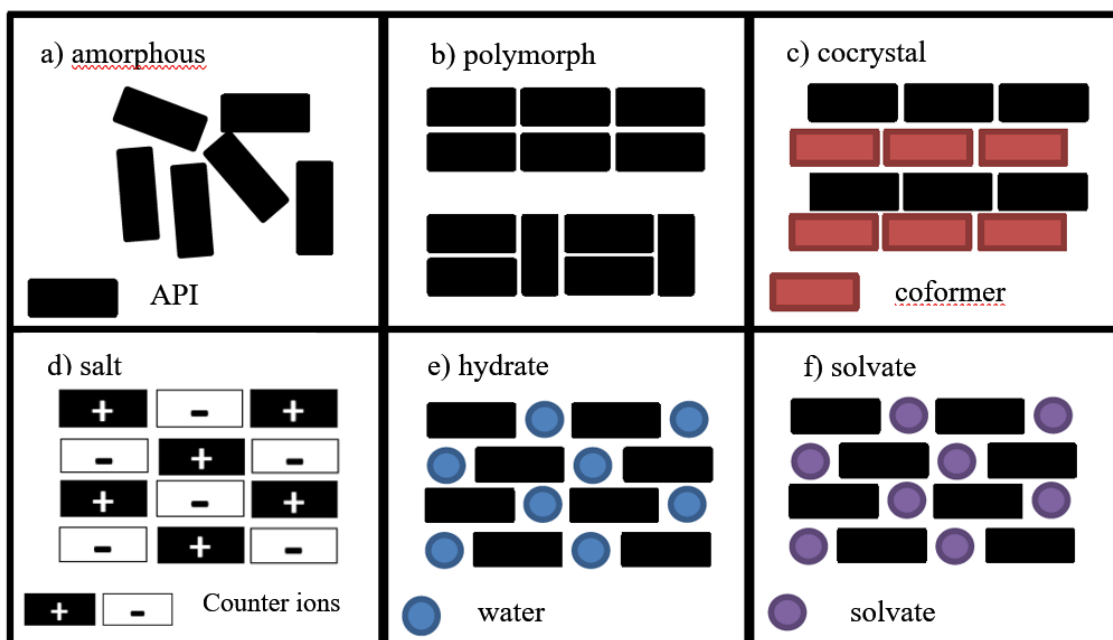


Figure 1. Solid-state forms of APIs

Many new drug targets have been identified due to the emergence of new diseases and drug resistance in microbes. The potential molecules discovered are becoming more prominent and more lipophilic. Solubility and dissolution are two main factors in qualifying the activity and efficiency of a drug, and low solubility limits the dissolution rate and absorption of drugs. Appropriate drug dissolution is necessary for proper oral drug therapy. Improving the solubility and dissolution profiles of drugs without altering the molecular structure is a challenge for the successful development of pharmaceutical products (Dizaj et al., 2015; Thakuria et al., 2013). The knowledge of solid-state properties of API in an early stage of drug development helps avoid manufacturing problems (Renkoğlu et al., 2015). Solid forms of API illustrated in Figure 1, which provides different physicochemical properties, are methods that can be used to improve the properties of the API (Blagden et al., 2007).

It is crucial to select the most soluble API form when developing a pharmaceutical drug and requires studying to maintain both stability and resolution of the product. The success of the approaches is dependent on the physicochemical nature of the molecules being studied (Serrano et al., 2016; Shiraki et al., 2008). However, the design of pharmaceutical cocrystals has recently emerged as a potential method to increase the solubility and bioavailability of neutral ingredients (Qiao et al., 2011). There have been various definitions for cocrystals; a general definition utilized by Aakeröy & Salmon is that cocrystals are structurally homogeneous crystal materials containing two or more components present in specific stoichiometric amounts (Aakeröy & Salmon, 2005). According to this definition, a pharmaceutical cocrystal is one of its components as an API, and other components are called coformers. Components are linked via non-covalent interactions, hydrogen bonding,  $\pi$ - $\pi$  packing, and Van der Waals interactions (Ren et al., 2019).

The most important advantage of cocrystallization is that while enhances the properties of an API without breaking the molecule covalent bonds (Gadade et al., 2017). The effect on the physicochemical properties of the API is dependent on the used coformer. It should be non-toxic and have no adverse effects, which could affect the properties of the API. Other factors like cocrystal size, shape, surface area, dissolution media, and experimental apparatus influenced cocrystal dissolution (Ren et al., 2019; Ross et al., 2016). Some dissolution studies in the literature show that the dissolution of cocrystals is a good predictor of the drug's bioavailability estimation. Serrano et al. have shown in their study how the cocrystal properties change the dissolution. Firstly, they have performed cocrystallization of sulfadimidine and 4-aminosalicylic acid under different conditions. They had obtained large prismatic

cocrystals (I) when acetone was used as the solvent, and they obtained large plate-like cocrystals (II) when ethanol was used as the solvent. They have grinded the large plate-like to reduce crystal size (III). Also, they have synthesized the cocrystal by liquid-assisted grinding method and obtained the small prismatic cocrystals (IV). They have observed that cocrystal (IV) has the fastest dissolution, followed by cocrystal (III) > cocrystal (I) > cocrystal (II) (Serrano et al., 2016). Nokhodchi et al. have studied phenytoin crystallization by different solvents and its effect on dissolution rate. They have observed rod-shaped particles crystallized by benzene solvent, and dissolution rate was more rapid than rectangular needle-shaped crystals crystallized by methanol (Nokhodchi et al., 2003). Shiraki et al. have prepared two cocrystal systems in different particle sizes for dissolution studies. They have resulted in cocrystallization improving to dissolution, and fine cocrystal particles have shown a better dissolution rate (Shiraki et al., 2008). In this study, it is aimed (i) to analyze the dissolution concentration for different forms of cocrystals used in the treatment of psoriasis and (ii) to make a preliminary study to predict how the shape and crystal size difference affects the dissolution and the bioavailability performance of the active ingredient. Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy was used for the dissolution measurement method. Chemical composition of the API in the cocrystals is concealed in the presented work due to restriction. Yet, in further section its significant physical properties are given in detailed.

## 2. MATERIALS AND METHOD

### 2.1. Chemicals

Tween 80 was purchased from Sigma-Aldrich (Berlin, Germany) and was used to prepare 1-liter 0.25 mg/ml concentration Tween 80 solution. Hydrochloric acid (%35) was purchased from PENTA (Chrudium, Czech Republic) and used an acidic solution.

### 2.2. Preparation of solutions

#### 2.2.1. Tween 80 solution

1-liter Tween 80 stock solution at a 0.25 mg/ml concentration was prepared for the acidic solution. 202.5 mg (190 ml) Tween 80 was added to 810 ml distilled water in a 1-liter glass beaker. Mouth of the glass beaker was closed with parafilm and stirred on the magnetic stirrer at room temperature for 24 hours at 300 rpm mixing speed.

#### 2.2.2. Acidic solution

Approximately 501 ml acidic solution was prepared for the dissolution concentration studies. 460 ml distilled water and 40 ml Tween 80 solution were added to the 500 ml glass beaker and continuously stirred at 300 rpm and 37 °C to prepare the acidic solution. While mixing was in progress and controlling via a pH meter (Mettler Toledo SevenCompact Duo S213 pH/conductivity), around 1 ml hydrochloric acid (11.32M) was added until the pH level was adjusted to 2.

### 2.3. Milling process

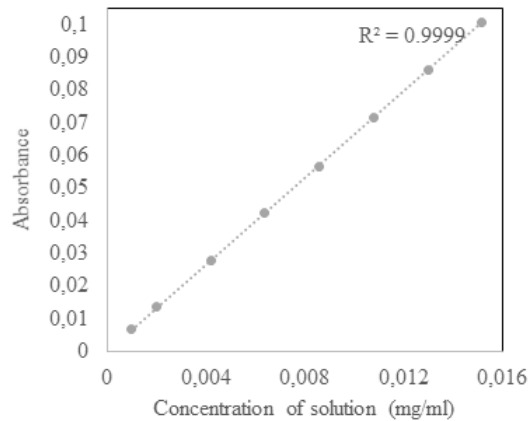
Retsch MM 200 (Retsch, Germany) Vibratory mill was used for the size reduction. 60 mg of cocrystals were grinded at a frequency of 25 Hz. for 10 minutes.

### 2.4. Sieving process

Sieves with 200 µm, 100 µm, 50 µm, and 25 µm sieve openings (Retsch, Germany) were used to limit the crystal size distribution. They were sorted from bottom to top, from the small sieve opening to big sieve openings. Cocrystals were collected in size range of 100-200 µm, 50-100 µm, and 25-50 µm.

## 2.5. Dissolution Measurement

Agilent Cary-60 UV-Vis spectrophotometer (Agilent Technologies, Inc., USA) was used with optic fiber probe 10 mm pathlength. Measurements were carried out wavelength range of 190-500 nanometers (nm) at a scanning speed of 600 nm/min with a baseline of acidic solution to prevent the absorption peaks arising from the acidic solution. Absorbance between wavelengths of 300 nm and 400 nm was used to evaluate the concentration of API.



**Figure 2.** Calibration curve

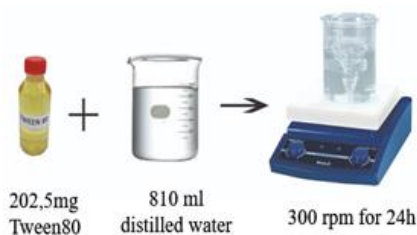
A calibration curve as shown in Figure 2, was prepared to evaluate the concentration of API at any time point by absorbance value. Eight cocrystals solution was prepared in certain concentrations, 0.0152 mg/ml; 0.0130 mg/ml; 0.0108 mg/ml; 0.0086 mg/ml; 0.0064 mg/ml; 0.0032 mg/ml; 0.0020 mg/ml and 0.0010 mg/ml. They were entirely thawed by stirring all night on the magnetic stirrer at 37 °C and 300 rpm. Absorbance values of the solutions were measured after wholly dissolved. A curve was drawn with the absorbance values versus concentration values of solutions, and the slope of the curve and intersect point the y-axis were found. Correlation coefficient ( $R^2$ ), slope and, the intersection point the y-axis were found 0.9999, 6.6196 mg/ml and,  $4 \times 10^{-5}$ , respectively. The equation to be used to calculate the concentration of API at any time point by using absorbance value was found as

$$y = 6.6196x + (4 \times 10^{-5}) \quad (1)$$

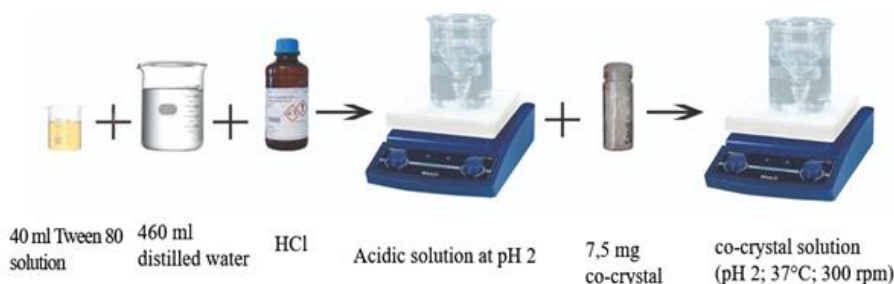
where y is absorbance value, and x is concentration.

Dissolution of cocrystals were carried by weighted of 7.5 mg cocrystal powder by Mettler Toledo XSE205 (precision~ 0.01 mg) and placed in ~500 ml acidic solution (pH 2, 37°C) and stirred at 300 rpm. Stirring was continued for 2-hours. Aliquots of approximately 3 mL were withdrawn with a pipette at certain times 5, 10, 20, 30, 45, 60, and 120 min. The samples were analyzed with UV/Vis spectroscopy, and the dissolution concentration of API was calculated with a calibration curve. This process was repeated for each cocrystal sample. A visualized experimental procedure is given in Figure 3.

### 1. Preparation of Tween 80 solution at 0.25 mg/ml concentration



### 2. Preparation of acidic solution



### 3. Calculation of the dissolution concentration

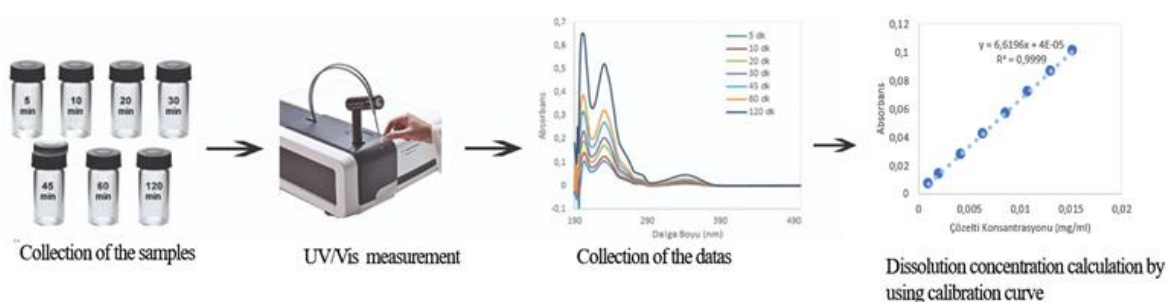


Figure 3. Experimental scheme

## 2.6. Cocrystals

Cocrystals contain API and benzoic acid coformer (molar stoichiometric ratio 2:1). Name and chemical structure of API used in this study are not specified due to restrictions. The cocrystals that resemble the shape of two pyramids joined from their bottoms are called bipyramid. Their surfaces are smoother than the other specimens, with fewer protrusions. The cocrystals having clustering of protrusions from the circumference of the crystal grain are called clump. The shape and size differences of cocrystals depend on the mixer type, mixing time and speed, cooling rate, initial concentration, and some environmental factors (Adhiyaman & Basu, 2006; Blagden et al., 2007; Bolourtchian et al., 2001). Five different cocrystal samples and a milled form of one cocrystal were used for dissolution concentration evaluation. In some of the cocrystal samples, the distribution of particles was limited by sieving. In Table 1, the abbreviation, and properties of cocrystal samples are given.

**Table 1.** Abbreviations and properties of cocrystals

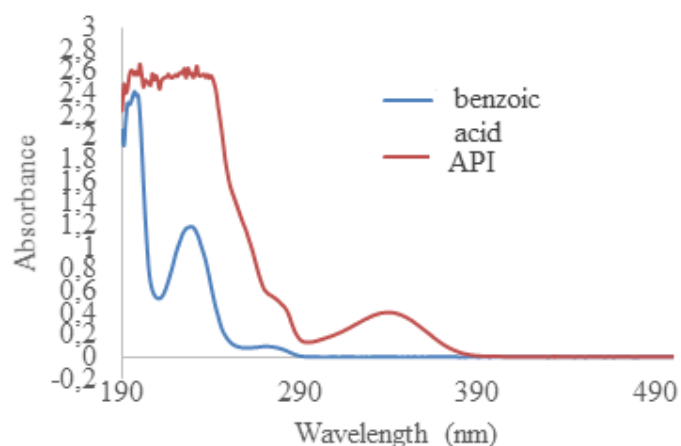
<b>Cocrystal Code</b>	<b>Cocrystal Properties</b>
API-BA-01	Bipyramid shaped crystals contain particle size between 25-200 $\mu\text{m}$
API-BA -01-1	Cocrystal sample sieved in the range of 50-100 $\mu\text{m}$ from API-BA-01
API-BA-01-2	Cocrystal sample sieved in the range of 25-50 $\mu\text{m}$ from API-BA-01
API-BA-02	Bipyramid shaped crystals contain smaller than 25 $\mu\text{m}$
API-BA-03	Clump shape particles contain size between 50-200 $\mu\text{m}$
API-BA-03-1	Cocrystal sample sieved in the range of 100-200 $\mu\text{m}$ from API-BA-03
API-BA-03-2	Cocrystal sample sieved in the range of 50-100 $\mu\text{m}$ from API-BA-03
API-BA-04	Clump shaped crystals contain smaller than 25 $\mu\text{m}$
API-BA-05-1	Milled cocrystals from API-BA-03 in the range of 20-100 $\mu\text{m}$
API-BA-05-2	Milled cocrystals from API-BA-03 in the range of 50-100 $\mu\text{m}$
API-BA-05-3	Milled cocrystals from API-BA-03 in the range of 25-50 $\mu\text{m}$
API-BA-06	Cocrystals synthesized using magnetic stirrer crystal and containing particle sizes between 50-200 $\mu\text{m}$
API-BA-06-1	Cocrystal sample sieved in the range of 100-200 $\mu\text{m}$ from API-BA-06
API-BA-06-2	Cocrystal sample sieved in the range of 50-100 $\mu\text{m}$ from API-BA-06

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Determination of the UV spectrum of cocrystal components

Cocrystals are structurally homogeneous crystalline materials containing two or more components in their structure in a certain stoichiometric ratio (Aakeröy & Salmon, 2005). For this reason, peaks occur in different wavelength ranges in the UV spectrum. Figure 4 belongs to the UV spectra of API and benzoic acid. While API is absorbed in the range of 290-390 nm wavelength, benzoic acid is absorbed in the 200-280 nm wavelength. Since benzoic acid does not absorb in the wavelength range that API is absorbed, the concentration of API can be calculated by the maximum absorbance value of API in the range of 290-390 nm wavelength.





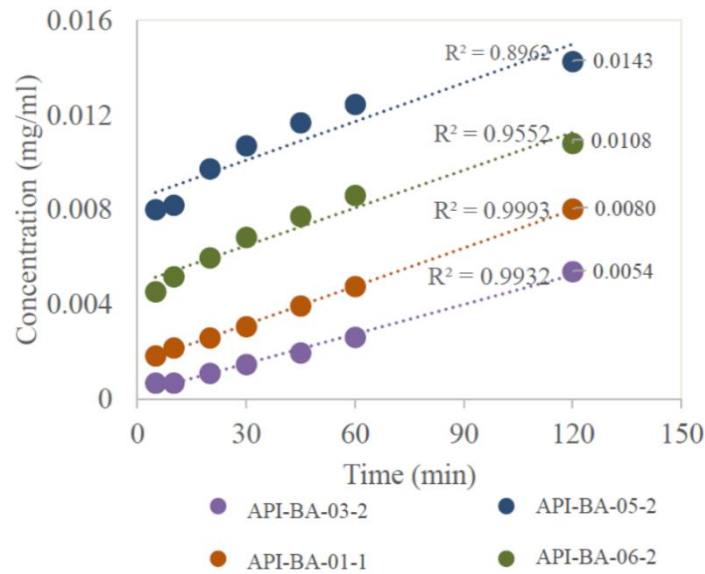
**Figure 4.** Apremilast and benzoic acid UV/Vis spectrum

### 3.2. Evaluation of dissolution concentration

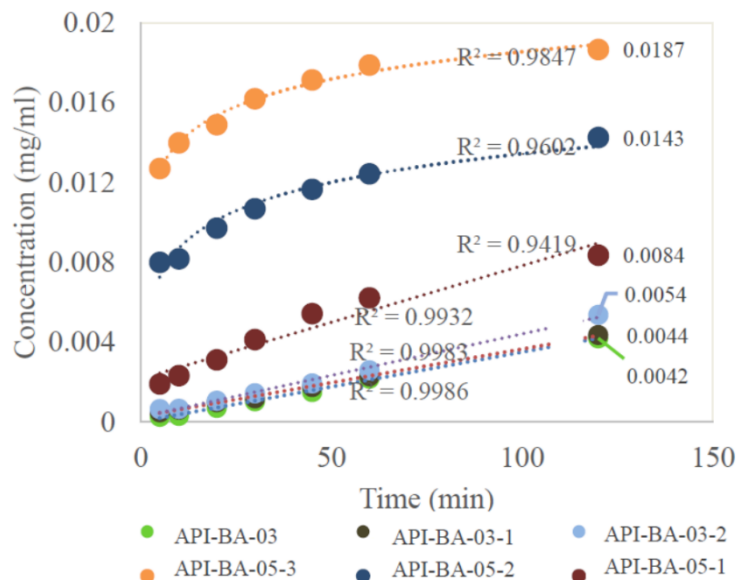
In order to evaluate the effect of the cocrystal shape on dissolution concentration, different shaped cocrystals limited in the same crystal size range (50-100  $\mu\text{m}$ ) were compared as given in Figure 5. It was observed that API-BA-05-2 cocrystal's dissolution concentration was the highest among all the cocrystal samples. Although they have the same crystal size range with API-BA-03-2 cocrystal sample, which is the pre-grinded form, it was observed that they have approximately 3-times higher dissolution concentration value. In this cocrystal sample, it is thought that grinding causes an increase in the total surface area.

To better understand the effect of grinding on the dissolution concentration, different crystal size ranges of API-BA-03 and the grinded API-BA-05 cocrystal samples were compared in Figure 6. In this figure, it can be observed that dissolution concentrations in the different crystal size ranges of API-BA-03 and the grinded API-BA-05 cocrystal samples. It was observed that API-BA-05 cocrystal sample's dissolution concentration was reached the highest value compared to all other crystal size ranges. It was observed that for the cocrystal samples limited to the crystal size range of 50-100  $\mu\text{m}$ , the dissolution concentration increased approximately 3-fold, whereas for the case of grinded the concentration was observed to increase approximately only 2-fold.

In API-BA-05-3 cocrystal sample, it was observed that the dissolution concentration was reached 0.0187 mg/ml, which is the highest concentration observed in all experiments. In literature, it is mentioned that the grinding process increases the surface area and is used for purposes such as increasing the dissolution and absorption rates (Değim, 2009). In this work, it was observed that the dissolution concentration of the API-BA-01-1 was higher than API-BA-03-2, which were bipyramidal and clump-shaped cocrystals, respectively. The smoother surface of the bipyramidal shape and the fewer protrusions on the surface increased the dissolution concentration.



**Figure 5.** Dissolution concentraion of different shaped cocrystals in 50-100 µm size range



**Figure 6.** Dissolution comparison of grinded cocrystal

An interesting point can be observed from Figure 5, the dissolution concentration of API-BA-06-2 was reached a higher concentration than API-BA-01-1 and API-BA-03-2. It is known that a magnetic stirrer is used during the synthesis of the API-BA-06 cocrystal sample. It is possible to say that using a magnetic stirrer during synthesis leads to an increase in the total surface area of the cocrystal. (Sun & Grant, 2001).

API-BA-01 and API-BA-02 samples with bipyramid shapes, were compared to obtain the size effect on the dissolution concentration. It was observed that the dissolution concentration of API-BA-02, containing the crystal particle size smaller than 25µm, was reached the higher dissolution concentration, as shown in Figure 7. Likewise, in clump-shaped samples, it was observed that the dissolution concentration of API-BA-04 sample containing cocrystal particles smaller than 25 µm was higher, as shown in Figure 8.

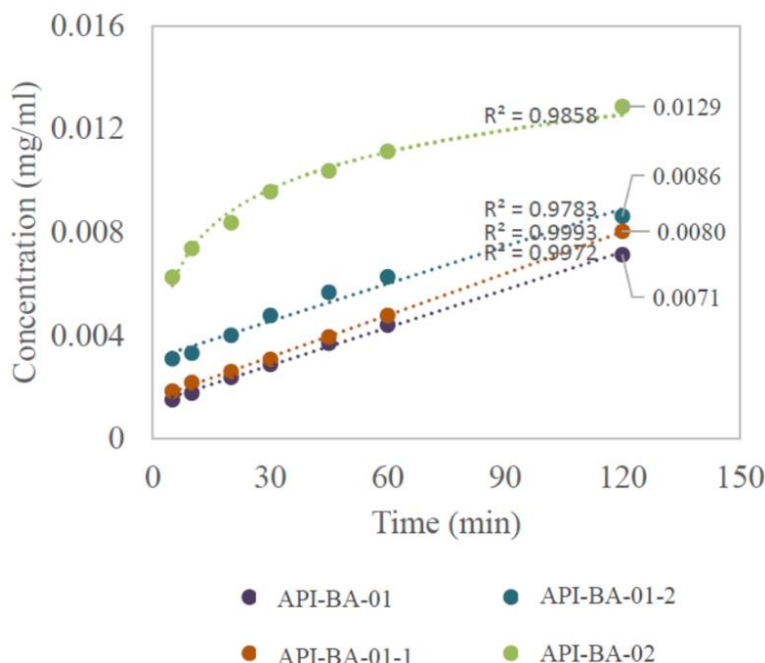


Figure 7. Dissolution concentration of byramidal shaped cocrystals in different size ranges

An increase in dissolution concentration was observed by limiting the crystal size distribution in cocrystal samples of API-BA-01, API-BA-03 as can be seen in Figure 7 and Figure 8. In the API-BA-01 cocrystal sample, the crystal size distribution was limited to 25-50  $\mu\text{m}$  and 50-100  $\mu\text{m}$ . The dissolution concentration, which was 0.0071 mg/ml before the limitation, was 0.0080 mg/ml in the range of 50-100  $\mu\text{m}$  and 0.0086 mg/ml in the range of 25-50  $\mu\text{m}$ . Similarly, in the API-BA-03 cocrystal sample, an increase in dissolution concentration was observed by limiting the cocrystal size distribution.

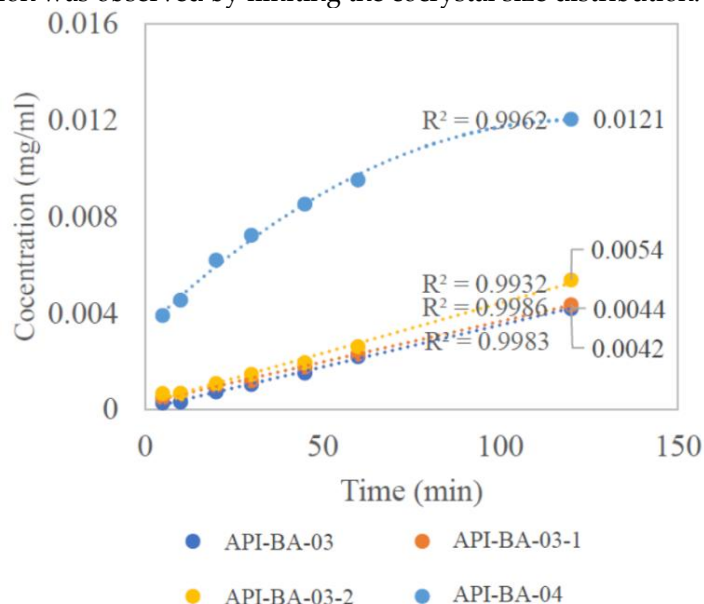


Figure 8. Dissolution concentration of clump shaped cocrystals in different size ranges

It was observed that the dissolution concentration value of crystal samples was less if the crystal size distribution was in a wide range. It is essential to limit the crystal size distribution, increase the dissolution concentration, and provide reproducible properties of the final dosage form (Bukovec et al., 2015).

#### 4. CONCLUSION

In this study, different physical properties effect on dissolution behavior of cocrystals was investigated. Dissolution studies were carried out by preparing an acidic solution similar to pH level of stomach. Dissolution analysis was performed using cocrystal samples in different shapes and sizes. And also frequently used grinding process effect on crystal samples was considered. It was observed that the dissolution concentration of grinded cocrystal was reached a higher concentration value compared to the pre-grinded form. Also, the grinded sample dissolution concentration of AFB-BA-05-3, having a crystal size range of 25-50  $\mu\text{m}$ , had the highest dissolution concentration among all the samples. At the end of 120 minutes, the concentration was reached to 0.0187 mg/ml. These results shows that the grinding process not only reduces the particle size but also increases the surface area. It was observed that the dissolution concentration of API-BA-02 and API-BA-04 cocrystal samples had increased. Also, it was detected that the dissolution concentration increased by limiting the crystal size distribution in the cocrystal samples. It is known from the literature that very small particle size increases contact points hence enhancing the dissolution. The surface properties of the cocrystals have effect on the dissolution. As the surface got smoother and less protruding, the dissolution reached a higher concentration as observed in bipyramid shaped cocrystals. It was proved that the dissolution of cocrystals could be significantly increased with different physical properties. For further investigations it is necessary to measure the total surface area for all cocrystals and bioavailability. It is reported in the literature that dissolution data is a good indicator for the bioavailability performance of the drug. Yet, in vivo studies are necessary to determine the validity of the results obtained in this study for predicting the bioavailability conditions. The cocrystal samples, which have the highest dissolution concentration, offers a higher bioavailability. In the context of this work, AFB-BA-05-3 has the highest dissolution concentration. Thus, further investigations have to be conducted on this cocrystal which has a high chance for dosage reduction amount in psoriasis treatment.

#### 5. ACKNOWLEDGMENT

The authors were kindly thankful to the University of Chemistry and Technology, Prague, Laboratory of Bioengineering and Functional Materials members for supporting laboratory studies within the scope of Erasmus+ program.

#### REFERENCES

- Aakeröy, C. B., & Salmon, D. J. (2005). Building co-crystals with molecular sense and supramolecular sensibility. *CrystEngComm*, 7(72), 439–448. <https://doi.org/10.1039/b505883j>
- Adhiyaman, R., & Basu, S. K. (2006). Crystal modification of dipyrindamole using different solvents and crystallization conditions. *International Journal of Pharmaceutics*, 321(1–2), 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.04.021>
- Blagden, N., de Matas, M., Gavan, P. T., & York, P. (2007). Crystal engineering of active pharmaceutical ingredients to improve solubility and dissolution rates. In *Advanced Drug Delivery Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2007.05.011>
- Bolourtchian, N., Nokhodchi, A., & Dinarvand, R. (2001). The effect of solvent and crystallization conditions on habit modification of carbamazepine. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences* 9(1), 12-22.
- Bukovec, P., Meden, A., Smrkolj, M., & Vrečer, F. (2015). Influence of crystal habit on the dissolution of simvastatin single crystals. *Acta Chimica Slovenica*, 62(4), 958–966. <https://doi.org/10.17344/acsi.2015.1849>
- Chan, E. J., Gao, Q., & Dabros, M. (2014). Understanding the structure details when drying hydrate crystals of pharmaceuticals - Interpretations from diffuse scattering and inter-modulation satellites of a partially dehydrated crystal. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 70(3), 555–567. <https://doi.org/10.1107/S2052520614005125>

- Değim, Z. (2009). Öğütme. In *Modern Farmasötik Teknoloji* (1st ed., pp. 3–8). TEB Eczacılık Akademisi. [http://e-kutuphane.teb.org.tr/pdf/tebakademi/modern\\_farmasotk/3.pdf](http://e-kutuphane.teb.org.tr/pdf/tebakademi/modern_farmasotk/3.pdf)
- Dizaj, S. M., Vazifehasl, Z., Salatin, S., Adibkia, K., & Javadzadeh, Y. (2015). Recrystallization of drugs: Effect on dissolution rate. In V. Glebovsky (Ed.), *Research in Pharmaceutical Sciences* (pp. 191–211). <https://www.intechopen.com/books/recrystallization-in-materials-processing/recrystallization-of-drugs-effect-on-dissolution-rate>
- Gadade, D. D., Pekamwar, S. S., Lahoti, S. R., Patni, S. D., & Sarode, M. C. (2017). Etodolak'ın ko-kristalizasyonu: Ko-kristalizasyon tahmini, ko-kristal sentezi, katı faz yapı aydınlatma Çalışmaları ve in vitro İlaç salımı. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 21(1), 78–88. <https://doi.org/10.12991/marupj.259884>
- Nokhodchi, A., Bolourtchian, N., & Dinarvand, R. (2003). Crystal modification of phenytoin using different solvents and crystallization conditions. *International Journal of Pharmaceutics*, 250(1), 85–97. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(02\)00488-X](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00488-X)
- Qiao, N., Li, M., Schlindwein, W., Malek, N., Davies, A., & Trappitt, G. (2011). Pharmaceutical cocrystals: An overview. *International Journal of Pharmaceutics*, 419(1–2), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.07.037>
- Ren, S., Liu, M., Hong, C., Li, G., Sun, J., Wang, J., Zhang, L., & Xie, Y. (2019). The effects of pH, surfactant, ion concentration, cofomer, and molecular arrangement on the solubility behavior of myricetin cocrystals. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 9(1), 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2018.09.008>
- Renkoğlu, P., Çelebier, M., & Arica, B. (2015). HPLC determination of olanzapine and carbamazepine in their nicotinamide cocrystals and investigation of the dissolution profiles of cocrystal tablet formulations. *Pharmaceutical Development and Technology*, 20(3), 380–384. <https://doi.org/10.3109/10837450.2014.882937>
- Ross, S. A., Lamprou, D. A., & Douroumis, D. (2016). Engineering and manufacturing of pharmaceutical co-crystals: A review of solvent-free manufacturing technologies. *Chemical Communications*, 52(57), 8772–8786. <https://doi.org/10.1039/c6cc01289b>
- Schultheiss, N., & Newman, A. (2009). Pharmaceutical cocrystals and their physicochemical properties. *Crystal Growth and Design*, 9(6), 2950–2967. <https://doi.org/10.1021/cg900129f>
- Serrano, D. R., O'Connell, P., Paluch, K. J., Walsh, D., & Healy, A. M. (2016). Cocrystal habit engineering to improve drug dissolution and alter derived powder properties. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 68(5), 665–677. <https://doi.org/10.1111/jphp.12476>
- Shiraki, K., Takata, N., Takano, R., Hayashi, Y., & Terada, K. (2008). Dissolution improvement and the mechanism of the improvement from cocrystallization of poorly water-soluble compounds. *Pharmaceutical Research*, 25(11), 2581–2592. <https://doi.org/10.1007/s11095-008-9676-2>
- Sun, C., & Grant, D. J. W. (2001). Influence of crystal structure on the tableting properties of sulfamerazine polySun, C., & Grant, D. J. W. (2001). Influence of crystal structure on the tableting properties of sulfamerazine polymorphs. *Pharmaceutical Research*, 18(3), 274–280. doi:10.1023. *Pharmaceutical Research*, 18(3), 274–280. <https://doi.org/10.1023/A:1011038526805>
- Thakuria, R., Delori, A., Jones, W., Lipert, M. P., Roy, L., & Rodríguez-Hornedo, N. (2013). Pharmaceutical cocrystals and poorly soluble drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, 453(1), 101–125. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.10.043>



## INVESTIGATION OF THE EFFECT OF BORON NITRIDE AND COLEMANITE ON THE PROPERTIES OF POLYVINYL CHLORIDE

<sup>1</sup>Özge KURT , <sup>2</sup>Nuran AY , <sup>3</sup>Hande ÇELEBİ , <sup>4</sup>Yapıncak GÖNCÜ ,  
<sup>5</sup>Mustafa Erdem ÜREYEN , <sup>6</sup>Meltem GÜNAY TEK 

<sup>1,3</sup> Eskisehir Technical University, Department of Chemical Engineering, Eskisehir, TURKEY  
<sup>2</sup> Eskisehir Technical University, Department of Materials Science and Engineering, Eskisehir, TURKEY  
<sup>4</sup> Eskisehir Osmangazi University, Department of Biomedical Engineering, Eskisehir, TURKEY  
<sup>5</sup> Eskisehir Technical University, Textile and Fashion Design Department, Eskisehir, TURKEY  
<sup>6</sup> Nursan Cable Hardware Industry and Trade Co., R&D Engineer, Kutahya, TURKEY  
<sup>1</sup> ozgekurt@eskisehir.edu.tr, <sup>2</sup> nay@eskisehir.edu.tr, <sup>3</sup> handed@eskisehir.edu.tr,  
<sup>4</sup> yapincak.goncu@ogu.edu.tr, <sup>5</sup> meureyen@eskisehir.edu.tr, <sup>6</sup> mgunay@nursankd.com

(Geliş/Received: 16.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 28.12.2021)

**ABSTRACT:** Polyvinyl chloride (PVC) is used as an insulator in cable production. In order to enhance its thermal stability and flame retardant properties various chemicals have been added to PVC. In this study, hexagonal boron nitride (BN) and colemanite (C) at different concentrations were added to PVC to prepare composites by melt compounding method. The effect of formulation on the properties of PVC composites were observed. The thermal stability of PVC composites was determined by using a PVC Thermomat device. LOI (Limiting Oxygen Index) tests were performed to examine combustion characteristics. The mechanical properties of the composites were conducted by tensile tests. BN and C had a positive effect on the thermal stability of PVC. PVC remained stable for 3.74 hours at 210°C. Addition of BN and C (1 wt.% of the amount stabilizer) increased stability time to 4.16 hours, and 5.50 hours, respectively. The composite in which BN and C were used together remained stable for 5.74 hours. LOI value of BN and C added composite did not change noticeably, compared to neat PVC. The mechanical properties of composites remained within acceptable limits for being used in cable production. In brief, addition of BN or C to PVC is an effective technique to produce cables with improved properties for various applications.

**Keywords:** PVC, Boron nitride, Colemanite, Polymer composite, Thermal stability, LOI, Tensile properties

### Polivinil Klorürün Özelliklerine Bor Nitrür ve Kolemanit Etkisinin İncelenmesi

**ÖZ:** Polivinil klorür (PVC), kablo üretiminde yalıtkan olarak kullanılır. Isıl kararlılık ve alev geciktirici özelliğinin geliştirilmesi için çeşitli kimyasallar ilave edilir. Bu çalışmada, PVC'ye farklı derişimlerde hekzagonal bor nitrür (BN) ve kolemanit (C) eriyik karıştırma yöntemiyle eklenmiştir. Formülasyonun PVC kompozitleri üzerine etkisi incelenmiştir. PVC kompozitlerinin ısıl kararlılıkları PVC Thermomat cihazı ile ölçülmüştür. Yanma özelliklerini incelemek için LOI (Limit Oksijen İndeksi) testleri yapılmıştır. Kompozitlerin mekanik özellikleri ise çekme testi ile belirlenmiştir. BN ve C'nin PVC'nin ısıl kararlılığına olumlu etkisi olmuştur. Saf PVC 210°C'de 3,74 saat kararlı kalmıştır. BN ve C (stabilizan miktarının %1'i kadar) eklenmesi ile ısıl kararlılıkları sırasıyla 4,16 saat ve 5,50 saate çıkmıştır. BN ve C'nin birlikte kullanıldığı kompozit ise 5,74 saat kararlı kalmıştır. BN ve C ilave edilmiş kompozitin LOI değeri, saf PVC'ye kıyasla belirgin bir değişim göstermemiştir. Kompozitlerin mekanik değerleri kablo üretiminde kullanılabilir limitler içerisinde. Özetle, PVC'ye BN veya C ilavesinin çeşitli uygulamalarda

kullanılmak üzere gelişmiş özelliklere sahip kablolar üretmek için etkili bir teknik olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** PVC, Bor nitrür, Kolemanit, Polimer kompozit, Termal kararlılık, LOI, Çekme özellikleri

## 1. INTRODUCTION

Composite can be defined as a polyphase material consisting of two or more components with different properties and shapes. Composite materials show unique properties as well as maintaining the main features of their original components. They are preferred due to their advantages such as low weight, high fatigue strength, high specific strength, corrosion resistance, and fast assembly. Composite materials are used in aerospace industry, transportation and construction industry, chemical corrosion equipment, and electrical or electronic devices (Wang, Zheng et al., 2011).

PVC is a polymer in the form of a white powder and colorless granules obtained by polymerization from vinyl chloride monomer with the help of various additives. Moreover, PVC is an insulator, and it is resistant to acids, oils, and hydrocarbons. It can be elastic or rigid depending on its formulation (plasticizers, stabilizers, fillers such as calcite, and some other additives) (Baydar, 2016, Haruna, Pekdemir et al., 2020). In recent years, studies have been focused on modifying PVC with inorganic fillers (Pekdemir, 2020). The most common methods used for processing PVC are extrusion, injection molding, vacuum forming, and rotational molding (Baydar, 2016).

BN is a heat-resistant material and due to its interesting physical and chemical properties, it has been used in many applications. The distinctive combination of thermal, mechanical, and electrical properties found in hexagonal boron nitride has attracted attention in the material design of various industrial applications. The application of BN has gained tremendous importance both as a refractory and a lubricant. In addition, BN has unique properties such as high thermal conductivity, low thermal expansion, good thermal shock resistance, high electrical resistance, low dielectric constant. BN is non-toxic, comfortably processed, non-corrosive, lubricating, chemically inert, and is non-wetting by most molten metals (Joni, Balgis et al., 2011, Ay, Ay et al., 2016).

The unique structure and bonding properties of borate have played a significant role in modern industrial applications. They are widely used in high-tech ceramics, cleaning-bleaching, metallurgy, energy, agriculture and plumbing industries, and other engineering materials containing mainly boron or its compounds. Calcium borate (Colemanite,  $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) is a natural mineral. It is the most common of the boron compounds and exists as large, shiny, transparent crystals in the cavities within the clays. Dissolution of pure colemanite is slow in water and very rapid in HCl (Sahin, 2011). Due to this feature, it is used as a flame retardant additive in phosphorus and halogen containing materials. It reacts with HCl during combustion, which prevents toxic gas emission (Kaymakçı O., 2017). The world's largest colemanite deposits are in Turkey (Helvacı, 2017).

Jan et al., produced PVC polymer composites by adding hexagonal boron nitride at three different sizes. The favorable alignment and homogenous distribution of BN in PVC resulted in improved mechanical properties (Jan, Sadiq et al., 2017). Madakbaş et al., added BN to improve the flame retardant and thermal stability properties of the polyacrylonitrile (PAN) polymer. PAN fibers are commonly known as "acrylic fibers" and these materials are highly flammable. BN was used as a flame retardant to eliminate this feature. PAN/BN composites were prepared by using solution casting technique. PAN/BN composites had high thermal stability and increased flame retardancy properties (Madakbaş, Çakmakçı et al., 2013). Kaymakçı et al., added 17-25% colemanite to PVC for enhancing thermal and flame resistance of PVC-based refrigerator door seals. They reported that colemanite delayed the break-out and spread of a fire by providing endothermic water diffusion during the fire. Furthermore, the cracked colemanite formed an oxidative protective layer (Kaymakçı O., 2017).

In this study, BN and C were used as additives to increase thermal stability and flame retardant properties of PVC used in cable production for automotive industry. The additives in different proportions were added to PVC by melt compounding method. In addition, the effect of BN silanization

on the properties of composites was investigated. The composites were characterized in terms of thermal stability, combustion, morphology and tensile properties.

## 2. MATERIAL AND METHOD

### 2.1. Materials

PVC and additives (plasticizer, stabilizer, calcite, fillers) (Nursan Cable Inc. Co.), BN (BORTEK Boron Technologies and Mechatronics Inc. Co.), C (ETİ MADEN) were used to prepare composites. Surface of BN was modified with two different types of silane; vinyltrimethoxysilane and 3-Aminopropyltriethoxysilane and BN particles were denoted as VTSBN and AMINOBN, respectively. The silanization procedure was described by the author's previous work (Seyhan, Göncü et al., 2017).

#### 2.1.1. Preparation of PVC composites

Firstly, PVC, plasticizer, stabilizer, calcite, and other fillers were mixed in a mechanical stirrer. The homogeneously prepared mixtures were fed in a co-rotating, twin-screw compounder (DSM Xplore 15 mL Micro Compounder). The temperature profile of compounder having three heating zones was 170°C - 170°C -185°C. The mixture was compounded at 100 rpm for 3 minutes. The melt was taken via transfer cylinder into 12 ml DSM Xplore Micro Injection Molding Machine for preparing standard test samples. Cylinder temperature, mold temperature, and injection pressure were 185°C, 30°C, and 8 bar, respectively.

The standard recipe containing stabilizer and calcite in its formulation used by Nursan company was denoted as PVC-100S, and used as reference sample. The resulting composites were designated according to the amount of stabilizer and filler (Table 1). For example, in PVC-100S-1BN sample, BN was added to the mixture 1% wt. of the stabilizer. In PVC-100S-50C sample, C was added 50% of the stabilizer. In the PVC-X-100S-50C sample, the expression "-X" indicates that as much calcite was removed as C added.

**Table 1.** Composition of PVC and PVC composites

	Sample	PVC (phr)	Stabilizer (phr)	BN (phr)	C (phr)	Calcite (phr)
1	PVC-100S	100	14	0	0	16
2	PVC-100S-0.5BN	100	14	0.07	0	16
3	PVC-100S-1BN	100	14	0.14	0	16
4	PVC-100S-1VTSBN	100	14	0.14	0	16
5	PVC-100S-1AMINOBN	100	14	0.14	0	16
6	PVC-100S-50BN	100	14	7.00	0	16
7	PVC-0S-1BN	100	0	0.14	0	16
8	PVC-100S-1C	100	14	0	0.14	16
9	PVC-0S-1C	100	0	0	0.14	16
10	PVC-100S-50C	100	14	0	7.00	16
11	PVC-X-100S-50C	100	14	0	7.00	8
12	PVC-X-100S-0.5BN-50C	100	14	0.07	7.00	8

#### 2.1.2. Characterization

##### 2.1.2.1. Characterization of BN and C

The surface morphology of BN and C was examined by using a ZEISS SUPRA VP50 Scanning Electron Microscope (SEM) at a voltage of 15-20 kV. The sample surfaces were coated with palladium for 40 s by AGAR sputter coater to avoid charging before the morphological analysis of composites.



In order to evaluate the crystalline structure of BN and C they were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Rikagu Miniflex 600 X-ray diffractometer with  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). The scan speed was  $2^\circ/\text{min}$ , and XRD data were collected from  $10$  to  $60^\circ$  ( $2\theta$ ) and from  $10$  to  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) for BN and C, respectively.

The particle size and distribution of BN and C were determined by laser diffraction method using a Malvern Mastersizer 2000.

### 2.1.2.2. Characterization of composites

The thermal stability of PVC composites was measured using a Metrohm - 895 PVC Thermomat device at  $210^\circ\text{C}$  according to ISO 182-3 standard. The evolved HCl gas during decomposition was released into nitrogen gas environment and then passed through a vessel where it was absorbed in pure water. The change in conductivity of water was measured. Stability time was defined as the point at which  $50 \mu\text{S}/\text{cm}$  increase was achieved from the beginning of the experiment. The induction time was defined as the time to reach the peak point of the derivative of conductivity curve.

Combustion behavior of PVC composites was evaluated using Limit Oxygen Index (LOI) measurements by using a Dynisco Limiting Oxygen Index Analyzer instrument according to ASTM D2863-10 standards. Materials with LOI value less than 21% and greater than 21% are defined as easily combustible and self-extinguishing, respectively (John, 2018). When the LOI value exceeds 26-28%, the samples are classed as flame retardant materials (Horrocks, Tune et al., 1988, Lu and Hamerton, 2002, Chen, Zheng et al., 2006).

Tensile properties of PVC composites were conducted using an Instron 5944 tensile testing machine at a crosshead speed of  $50 \text{ mm}/\text{min}$  according to ISO 527-5A standards. Reproducibility of tensile tests was determined for PVC-100S-1BN composite. Three batches were prepared at 3 different times and tensile test results were evaluated.

The surface morphologies of the fractured specimens resulting from tensile tests were analyzed by SEM (ZEISS SUPRA VP50). Before the analysis, each sample was coated with palladium-gold by AGAR sputter-coating instrument for 40 seconds.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Characterization of BN and C

The hexagonal crystalline structure of BN is shown in Figure 1-a. The sample had a layered structure containing agglomerates (Rudolph 1993). Figure 1-b shows the non-porous crystal structure of C. The particle size distribution analysis revealed that the average sizes of BN and C were  $0.121 \mu\text{m}$  and  $28.135 \mu\text{m}$ , respectively. Colemanite particle size was reduced to  $6.177 \mu\text{m}$  by grinding in order to obtain a homogeneous PVC composition.

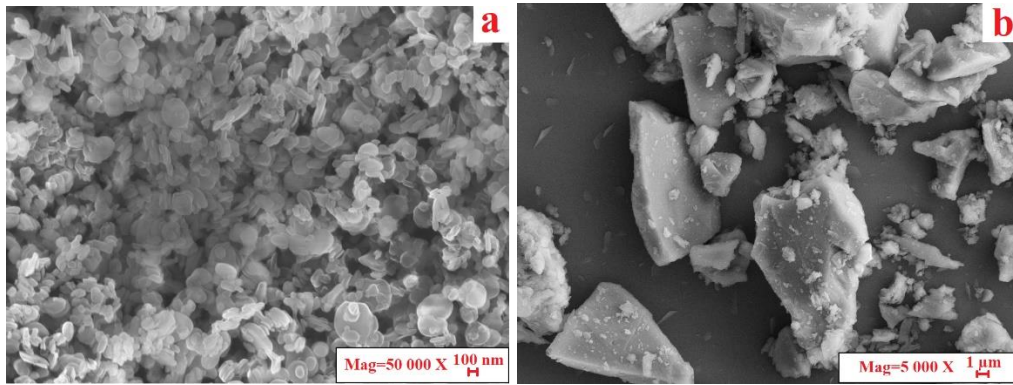


Figure 1. SEM images of a) BN (50 000 X) and b) C (5 000 X)

The XRD patterns of BN and C are shown in Figure 2. The sharp and well-defined characteristic peak of BN was observed at  $2\theta = 26.8^\circ$ . In the XRD pattern of C it was clearly noticed that the sample contains materials such as quartz and calcite as well as C.

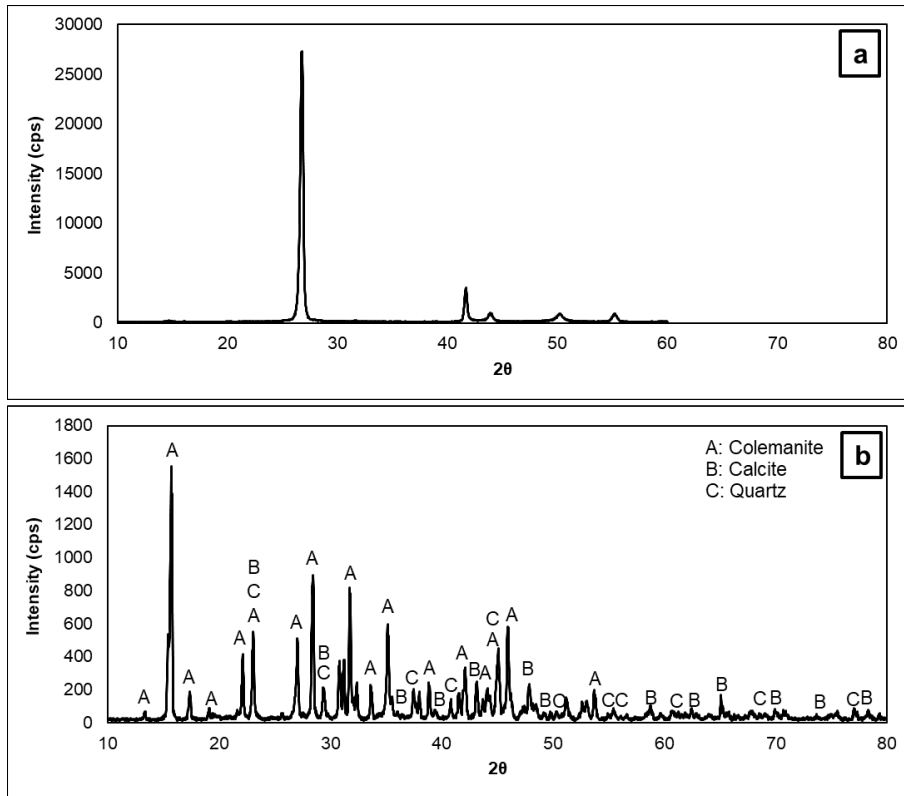


Figure 2. XRD pattern of a) BN and b) C

### 3.2. Characterization of composites

Thermal stability of PVC composites are represented in Table 2. The stability time and induction time of PVC-100S were 3.74 h and 3.62 h, respectively. The complete removal of the stabilizer and adding BN (PVC-0S-1BN) or C (PVC-0S-1C) instead, affected the thermal stability negatively. It is proposed that stabilizer cannot be replaced by BN or C. However, using stabilizer- BN or stabilizer- C together increased stability time and induction time considerably compared to reference sample. Increasing amount of C, which is more cost-effective than BN, improved thermal stability of composites. The composites with reduced calcite content as much as the amount of C designated by -X (PVC-X-100S-50C) had higher

thermal stability than PVC-100S-50C composite. The calcite amount was also reduced in composite (PVC-X-100S-0.5BN-50C) containing both BN and C to prevent the decrease in thermal stability. Its stability was higher than the reference sample but lower than the composite using only C (PVC-X-100S-50C). Baydar reported that thermal stability of PVC sample was 0.67 h at 200°C (Baydar, 2016). Atakul measured induction time of PVC as 2.3 h at 160°C (Atakul, 2004). The difference in thermal stability values was probably due to variety of PVC composition.

LOI values of the composites are represented in Table 2. LOI of PVC-100S composite was 25%. Sang et al. reported that LOI value of neat PVC was 25.8, corresponding to its inherent flammability (Sang et al., 2017). LOI values of PVC-100S-1BN, PVC-100S-1VTSBN, and PVC-X-100S-0.5BN-50C composites were 25.5%, 25.7%, and 25.3%, respectively. It is remarkable that LOI values of composites are close to each other. Low concentration of BN in composites might be the reason why the combustion properties did not change (Dogan, Dogan et al., 2021).

**Table 2.** Thermal stability and LOI results of composites

	Sample	Stability time (h)	Induction time (h)	LOI (%)
1	PVC-100S	3.74±0.04	3.62±0.44	25.0
2	PVC-100S-0.5BN	5.62±0.10	5.38±0.10	24.2
3	PVC-100S-1BN	4.16±0.11	4.01±0.19	25.5
4	PVC-100S-1VTSBN	2.35±0.10	2.25±0.10	25.7
5	PVC-100S-1AMINOBN	3.10±0.04	3.08±0.06	24.6
6	PVC-100S-50BN	3.57±0.11	3.56±0.25	25.6
7	PVC-0S-1BN	1.78±0.01	0.52±0.02	24.1
8	PVC-100S-1C	5.50±0.31	5.24±0.23	24.7
9	PVC-0S-1C	1.98±0.08	0.5±0.03	24.3
10	PVC-100S-50C	5.68±0.54	5.47±0.36	24.9
11	PVC-X-100S-50C	6.08±0.11	5.87±0.12	24.7
12	PVC-X-100S-0.5BN-50C	5.74±0.64	5.33±0.84	25.3

The tensile properties of the PVC composites are given in Table 3. The highest tensile strength and elongation at break was seen with PVC-100S-1BN. However, modification of BN with silane groups did not have a remarkable positive effect on the tensile properties. It seems that surface modification was not enough to distribute particles homogeneously in PVC. All composites complied with the production standards of Nursan company and were suitable for cable use. The beneficial impact of BN on thermal stability and mechanical properties were consistent with the studies in literature (Madakbaş, Çakmakçı et al. 2013, Jan, Sadiq et al., 2017). Reproducibility of the tensile test results of PVC-100S-1BN composite is presented in Figure 3-4. Tensile strength and elongation at break results of 3 batches were close to each other. Average of tensile strength at break values ranging from 17.9 to 19.5 MPa (standard deviations ranging from 0.6 to 1.2), and average of elongation at break values ranging from 128.0 to 154.0 % (standard deviations ranging from 4.9 to 16.7) revealed that production of composites was reproducible.

Table 3. Tensile test results of composites

	Sample	Tensile strength at break (MPa)	Elongation at break (%)
1	PVC-100S	15.7±0.5	73.1±13.4
2	PVC-100S-0.5BN	16.8±1.9	75.4±8.4
3	PVC-100S-1BN	18.8±1.0	142.7±15.6
4	PVC-100S-1VTSBN	14.6±0.7	63.4±1.3
5	PVC-100S-1AMINOBN	18.3±0.3	59.8±2.1
6	PVC-100S-50BN	13.7±1.2	64.9±1.8
7	PVC-0S-1BN	15.2±0.2	72.1±4.1
8	PVC-100S-1C	13.8±0.8	60.3±2.7
9	PVC-0S-1C	14.8±0.3	80.9±8.5
10	PVC-100S-50C	13.5±1.9	69.7±1.2
11	PVC-X-100S-50C	15.1±1.8	70.4±0.8
12	PVC-X-100S-0.5BN-50C	17.0±2.5	60.4±0.3

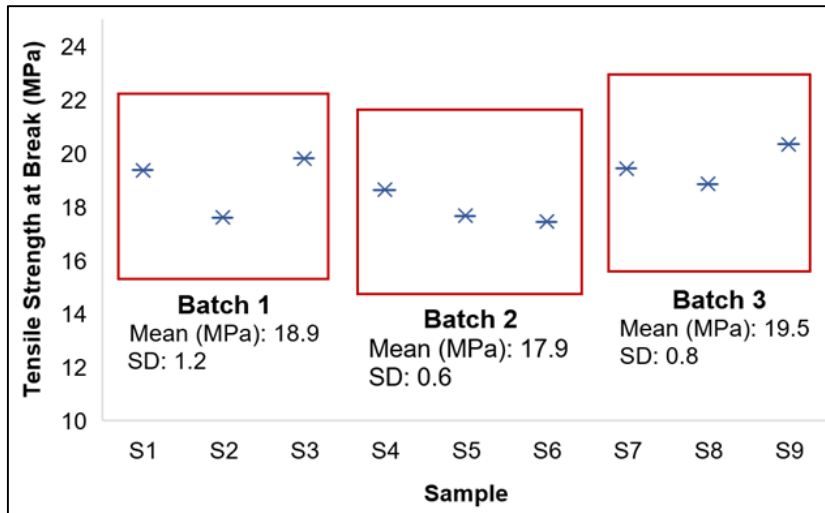


Figure 3. Reproducibility of tensile strength at break results

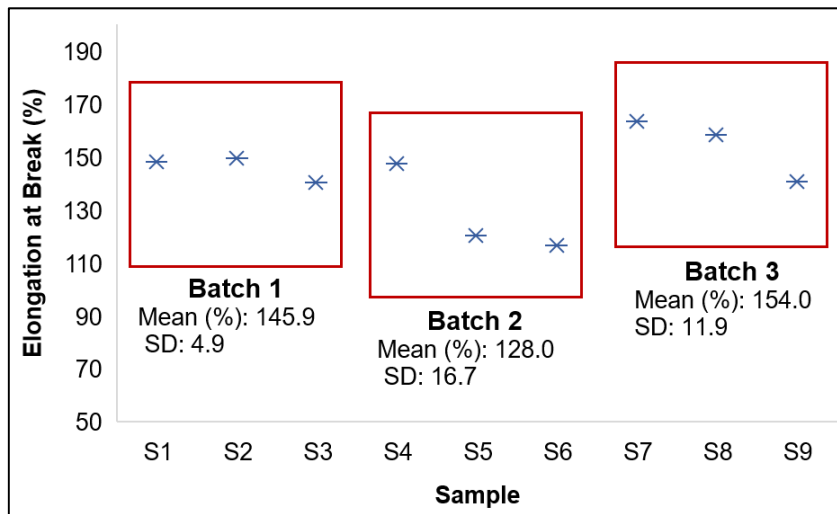
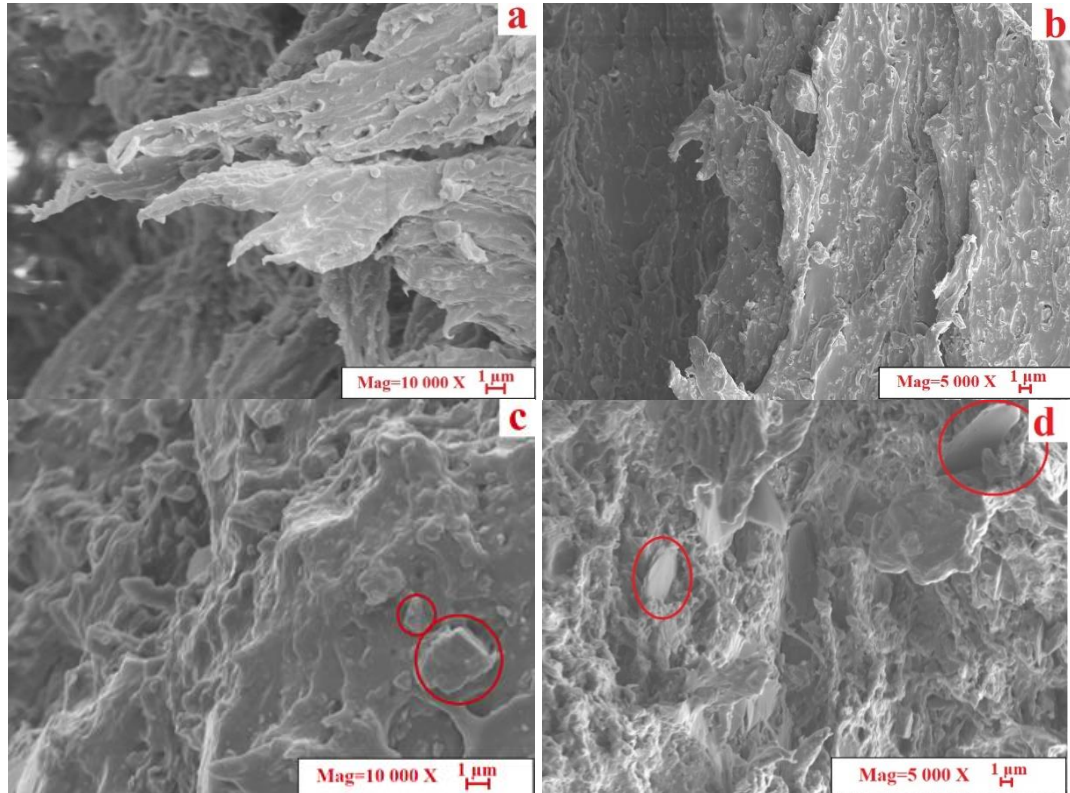


Figure 4. Reproducibility of elongation at break results

SEM images conducted to observe the surface morphologies of the fractured specimens are given in Figure 5-a-d. It was observed that PVC-100S and PVC-100S-1BN composites exhibited rough and irregular fracture surfaces. BN was not detected throughout the PVC matrix probably due to its low concentration. On the other hand, C particles in PVC was observed in SEM images of PVC-X-100S-50C and PVC-X-100S-0.5BN-50C composites. SEM images of PVC composites containing C (Figure 5c-d) show that C exhibited a good distribution throughout PVC matrix.



**Figure 5.** SEM images of composites a) PVC-100S (10 000 X), b) PVC-100S-1BN (5 000 X), c) PVC-X-100S-50C (10 000 X), d) PVC-X-100S-0.5BN-50C (5 000 X)

#### 4. CONCLUSION

In this study, boron nitride and colemanite were successfully mixed with PVC by melt compounding method. The results showed that boron nitride and colemanite could not completely replace stabilizers (PVC-0S-1BN and PVC-0S-1C). Instead, they can be added in certain proportions. The use of boron nitride and/or colemanite with the stabilizer increased the thermal stability of composites. The maximum thermal stability was obtained with PVC-X-100S-50C composite. It was observed that BN silanization did not effect thermal stability of composites. Although LOI values of some PVC composites increased slightly, there was not a noticeable improvement compared to reference sample. PVC-100S-1BN had the highest tensile strength at break and elongation at break values. The results revealed that both boron nitride and colemanite additives were usable as additives into PVC. All prepared composites were suitable for cable production. The method used in this study was effective to develop composites for various engineering applications.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) TEYDEB 1505 University-Industry Cooperation Support Program (Project no. 5170024 and Council of

Higher Education (YOK) Ph.D. Scholarship Program (100/2000). (Author, Özge Kurt is YOK 100/2000 scholarship student).

## 6. REFERENCES

- Atakul, S., 2004, "Synergistic Effect of Zinc Stearate and Natural Zeolite on PVC Thermal Stability", Izmir Institute of Technology, Izmir.
- Ay, N., Ay G. M., Göncü Y., 2016, "Environmentally friendly material: Hexagonal boron nitride." *Bor Dergisi* 1(2): 66-73.
- Baydar, E., 2016, "Farklı dolgu maddeli PVC kompozit malzemelerinin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi", Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Chen, S., Zheng Q. k., Ye, G. d., Zheng G. k., 2006, "Fire-retardant properties of the viscose rayon containing alkoxy cyclotriphosphazene." *Journal of Applied Polymer Science* 102(1): 698-702.
- Dogan, M., Dogan, S. D., Savas, L. A., Ozcelik, G., Tayfun, U. 2021, "Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials." *Composites Part B: Engineering*: 109088.
- Haruna, H., Pekdemir, M. E., Tukur, A., Coşkun, M., 2020, "Characterization, thermal and electrical properties of aminated PVC/oxidized MWCNT composites doped with nanographite." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 139(6): 3887-3895.
- Helvacı, C., 2017, "Borate deposits: An overview and future forecast with regard to mineral deposits." *Journal of Boron* 2(2): 59-70.
- Horrocks, A. R., Tune M., Cegiela L., 1988, "The burning behaviour of textiles and its assessment by oxygen-index methods." *Textile Progress* 18(1-3): 1-186.
- Jan, R., Sadiq M., Hussain A., 2017, "Boron nitride-polymer composites: Mechanical properties evaluation at various strain ratios." *2017 14th International Bhurban Conference on Applied Sciences and Technology (IBCAST)*, IEEE.
- John, M. J., 2019, "Chapter 2 - Flammability performance of biocomposites", *Green composites for automotive applications*, Koronis, G., Silva A., Woodhead Publishing, 43-28.
- Joni, I. M., Balgis R., Ogi T., Iwaki T., Okuyama K., 2011, "Surface functionalization for dispersing and stabilizing hexagonal boron nitride nanoparticle by bead milling." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 388(1-3): 49-58.
- Kaymakçı O., Y. B., 2017, "Flame-Resistant PVC Composition for Refrigerator Door Gasket." WO/2017/211961.
- Lu, S.-Y., Hamerton I., 2002, "Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers." *Progress in polymer science* 27(8): 1661-1712.
- Madakbaş, S., Çakmakçı E., Kahraman M. V., 2013, "Preparation and thermal properties of polyacrylonitrile/hexagonal boron nitride composites." *Thermochimica Acta* 552: 1-4.
- Pekdemir, M. E., 2020, "Poli (Vinil klorür)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanopartikül kompozitlerinin sentezi, termal ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi." *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(5), 802-809.
- Rudolph, S., 1993, "Composition and application of coatings based on boron nitride." *Interceram* 42(5): 302-305.
- Sahin, T., 2011, "Mechanical and Thermal Properties of Colemanite Filled Polypropylene." *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 64(9): 16-21.
- Sang, B., Li, Z. W., Li, X. H., Yu, L. G., Zhang, Z. J., 2017, "Titanate nanotubes decorated graphene oxide nanocomposites: preparation, flame retardancy, and photodegradation." *Nanoscale research letters*, 12(1), 1-12.
- Seyhan, A. T., Göncü Y., Durukan O., Akay A., Ay N., 2017, "Silanization of boron nitride nanosheets (BNNSs) through microfluidization and their use for producing thermally conductive and electrically insulating polymer nanocomposites." *Journal of Solid State Chemistry* 249: 98-107.
- Wang, R.-M., Zheng S.-R., Zheng Y. G., 2011, *Polymer matrix composites and technology*, Elsevier.