



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON NANOTÜPLERDE KARBOKSİLLİ ASİTLERİN
ADSORPSİYONU**

Gizem EROL

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Programı**

Danışman

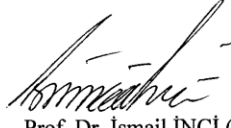
Prof.Dr. İsmail İNCİ

Mayıs, 2014

İSTANBUL

Bu çalışma 09/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



Prof. Dr. İsmail İNCİ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



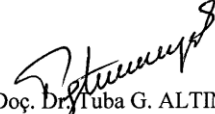
Prof. Dr. Mehmet BİLGİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Nihal YILMAZ ONUL
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Y. Doç. Dr. Tuba G. ALTINÇEKİÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca gösterdiği her türlü yardım ve destekten ötürü çok değerli hocam Prof. Dr. İsmail İNCİ'ye çok teşekkür ederim. Tez dönemim boyunca yardımlarını benden esirgemeyen Dr. Selim AŞÇI'ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteğini benden esirgemeyen bugünlere gelmemi sağlayan annem Mukaddes EROL' a teşekkür ederim.

Mayıs, 2014

Gizem EROL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
2.1. KARBON.....	4
2.2. KARBON ALLOTROPLARI.....	6
2.3. KARBON YAPILAR.....	7
2.3.1. Karbon Nanotüpler.....	9
2.3.1.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler.....	11
2.3.1.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler.....	15
2.3.1.3. Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri.....	16
2.3.1.4. Karbon Nanotüpleri Uygulama Yöntemleri.....	25
2.4. KARBOKSİLLİ ASİTLER.....	29
2.4.1. Karboksilli Asitler ve Üretim Yöntemleri.....	29
2.4.2. Zararlı Atıkların Sulardan Giderilmesi.....	30
2.5. ADSORPSİYON.....	31

2.5.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	32
2.5.1.1. Sıcaklık.....	32
2.5.1.2. Ortamın pH Değeri.....	32
2.5.1.3. Çalkalama Hızı.....	33
2.5.1.4. Çalkalama Süresi.....	33
2.5.1.5. Çözelti Derişimi.....	33
2.5.2. Adsorpsiyon Mekanizması.....	34
2.5.3. Adsorpsiyon Kuvvetleri ve Enerjetığı.....	34
2.5.4. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	35
2.5.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	35
2.5.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	35
2.5.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	36
2.5.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	35
2.5.5.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	37
2.5.6. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler.....	37
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	38
3.1. KARBON NANOTÜPLERİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ.....	38
3.1.1. Karbon Nanotüplerin Fiziksel Özellikleri.....	39
3.1.1.1. Karbon Nanotüplerin Elektronik Özellikleri.....	39
3.1.1.2. Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri.....	40
3.1.1.3. Karbon Nanotüplerin Isısal Özellikleri.....	42
3.1.1.4. Karbon Nanotüplerin Optik Özellikleri.....	42
3.1.2. Karbon Nanotüplerin Kimyasal Özellikleri.....	44
3.2. MALİK ASİT.....	44
3.3. ASETİK ASİT.....	46
3.4. FORMİK ASİT.....	44

3.5. AKRİLİK ASİT.....	46
3.6. PROPİYONİK ASİT.....	50
3.7. KULLANILAN ADSORBANLAR.....	51
4. BULGULAR.....	52
4.1. ADSORPSİYON DENEMELERİ.....	52
4.1.1. Malik Asit Denemeleri.....	53
4.1.1.1. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi.....	53
4.1.1.2. Başlangıç Asit Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	54
4.1.1.3. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	56
4.1.1.4. Malik Asitin Langmuir İzoterminde İncelenmesi.....	57
4.1.1.5. Malik Asitin Freundlich İzoterminde İncelenmesi.....	58
4.1.2. Asetik Asit Denemeleri.....	59
4.1.2.1. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi.....	59
4.1.2.2. Başlangıç Asit Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	61
4.1.2.3. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	63
4.1.2.4. Asetik Asitin Langmuir İzoterminde İncelenmesi.....	64
4.1.2.5. Asetik Asitin Freundlich İzoterminde İncelenmesi.....	65
4.1.3. Formik Asit Denemeleri.....	66
4.1.3.1. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi.....	66
4.1.3.2. Başlangıç Asit Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	67
4.1.3.3. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	70
4.1.3.4. Formik Asitin Langmuir İzoterminde İncelenmesi.....	71
4.1.3.5. Formik Asitin Freundlich İzoterminde İncelenmesi.....	72
4.1.4. Akrilik Asit Denemeleri.....	73
4.1.4.1. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi.....	73
4.1.4.2. Başlangıç Asit Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	75

4.1.4.3. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	77
4.1.4.4. Akrilik Asitin Langmuir İzoterminde İncelenmesi.....	78
4.1.4.5. Akrilik Asitin Freundlich İzoterminde İncelenmesi.....	79
4.1.5. Propiyonik Asit Denemeleri.....	80
4.1.5.1. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi.....	80
4.1.5.2. Başlangıç Asit Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	82
4.1.5.3. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	84
4.1.5.4. Propiyonik Asitin Langmuir İzoterminde İncelenmesi.....	85
4.1.5.5. Propiyonik Asitin Freundlich İzoterminde İncelenmesi.....	86
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	88
KAYNAKLAR.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	94

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1: Nanometre boyutu.....	1
Şekil 2.1: Karbonun üç allotropu.....	6
Şekil 2.2: Karbon nanotoplar (Fulleren)	8
Şekil 2.3: Grafen.....	11
Şekil 2.4: Karbon nanotüplerin yapısı.....	12
Şekil 2.5: Zigzag (12,0) , koltuk (6,6) ve kiral (6,4) karbon nanotüpler.....	12
Şekil 2.6: Zigzag TDKNT	14
Şekil 2.7: Koltuk TDKNT.....	14
Şekil 2.8: Kiral TDKNT.....	14
Şekil 2.9: TDKNT'lerin bir demetinin TEM ile üstten görüntüsü.....	15
Şekil 2.10: ÇDKNT TEM mikroskopundaki görüntüsü.....	16
Şekil 2.11: Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler	16
Şekil 2.12: Ark buharlaştırma tekniğinin şematik gösterimi	18
Şekil 2.13: Ark buharlaşma yöntemi ile sentezlenmiş ÇDKNT'lerin SEM görüntüsü.....	19
Şekil 2.14: Lazer aşındırma tekniği.....	20
Şekil 2.15: Lazer aşındırması ile elde edilen TDKNT'lerin SEM görüntüsü.....	21
Şekil 2.16: Lazer aşındırma yöntemi ile elde edilen ÇDKNT'lerin TEM görüntüsü.....	21
Şekil 2.17: Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile karbon nanotüp üretimi.....	23
Şekil 2.18: KBB ile üretilen KNT'lerin SEM görüntüleri.....	24

Şekil 2.19: KBB ile üretilen KNT'lerin TEM görüntüleri.....	24
Şekil 2.20: Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi.....	32
Şekil 2.21: Adsorpsiyona pH etkisi.....	33
Şekil 3.1: a) TDKNT b)ÇDKNT c)Çift katmanlı karbon nanotüp d)Fulleren içeren TDKNT.....	38
Şekil 3.2: Esnetilmiş bir grafen tabakası.....	41
Şekil 3.3: Bükülme ile yarıiletkenlikten iletkenliğe geçişin gösterilmesi.....	41
Şekil 3.4: Bürkülmüş bir KNT Tem görüntüsü.....	42
Şekil 3.5: Raman spektrasında karbon nanotüp frekansının incelenmesi.....	43
Şekil 3.6 : Malik asit.....	44
Şekil 3.7: Asetik asit.....	46
Şekil 3.8: Formik asit.....	47
Şekil 3.9: Akrilik asit.....	49
Şekil 3.10: Propiyonik asit.....	50
Şekil 4.1: Malik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	54
Şekil 4.2: Başlangıç asit konsantrasyonunun malik asit adsorpsiyonuna etkisi.....	55
Şekil 4.3 : Sıcaklık değişiminin malik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	57
Şekil 4.4: Malik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Langmuir izotermi.....	58
Şekil 4.5: Malik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.....	59
Şekil 4.6: Asetik asitin karbon nanotüple adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	61
Şekil 4.7: Başlangıç asit konsantrasyonunun asetik asit adsorpsiyonuna etkisi.....	62
Şekil 4.8: Sıcaklık değişiminin asetik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	64
Şekil 4.9: Asetik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Langmuir izotermi.....	65
Şekil 4.10: Asetik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.....	66
Şekil 4.11: Formik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	68

Şekil 4.12 : Başlangıç asit konsantrasyonunun formik asit adsorpsiyonuna etkisi.....	69
Şekil 4.13 : Sıcaklık değişiminin formik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	71
Şekil 4.14: Formik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Langmuir izotermini.....	72
Şekil 4.15: Formik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Freundlich izotermini....	73
Şekil 4.16: Akrilik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	75
Şekil 4.17 : Başlangıç asit konsantrasyonunun akrilik asit adsorpsiyonuna etkisi.....	76
Şekil 4.18: Sıcaklık değişiminin akrilik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	78
Şekil 4.19: Akrilik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Langmuir izotermini.....	79
Şekil 4.20: Akrilik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Freundlich izotermini.....	80
Şekil 4.21: Propiyonik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi...	82
Şekil4.22: Başlangıç asit konsantrasyonunun propiyonik asit adsorpsiyonuna etkisi.....	83
Şekil 4.23: Sıcaklık değişiminin propiyonik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	85
Şekil 4.24: Propiyonik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Langmuir izotermini.....	86
Şekil 4.25: Propiyonik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Freundlich izotermini.....	87

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Karbon izomerlerine ait fiziksel özellikler.....	7
Tablo 2.2: TDKNT'lerin sınıflandırılması.....	13
Tablo 3.1 : Malik asitin fizikokimyasal özellikleri.....	45
Tablo 3.2 : Asetik asitin fizikokimyasal özellikleri	46
Tablo 3.3: Formik asitin fizikokimyasal özellikleri	48
Tablo 3.4: Akrilik asitin fizikokimyasal özellikleri.....	49
Tablo 3.5: Propiyonik asitin fizikokimyasal özellikleri.....	50
Tablo 4.1: Malik asitin, karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	53
Tablo 4.2: Başlangıç asit konsantrasyonunun malik asit üzerine etkisi.....	55
Tablo 4.3: Sıcaklık değişiminin malik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	56
Tablo 4.4: Malik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm verileri.....	57
Tablo 4.5 : Malik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm verileri.....	58
Tablo 4.6: Asetik asitin, karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	60
Tablo 4.7: Başlangıç asit konsantrasyonunun asetik asit üzerine etkisi.....	62
Tablo 4.8: Sıcaklık değişiminin asetik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	63
Tablo 4.9: Asetik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm verileri.....	64
Tablo 4.10: Asetik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm verileri.....	65
Tablo 4.11: Formik asitin, karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	67

Tablo 4.12: Başlangıç asit konsantrasyonunun formik asit üzerine etkisi.....	69
Tablo 4.13: Sıcaklık değişiminin formik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	70
Tablo 4.14: Formik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi verileri.....	71
Tablo 4.15: Formik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm verileri.....	72
Tablo 4.16: Akrilik asitin, karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	74
Tablo 4.17: Başlangıç asit konsantrasyonunun akrilik asit üzerine etkisi.....	76
Tablo 4.18: Sıcaklık değişiminin akrilik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	77
Tablo 4.19: Akrilik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi verileri.....	78
Tablo 4.20: Akrilik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm verileri.....	79
Tablo 4.21: Propiyonik asitin, karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	81
Tablo 4.22: Başlangıç asit konsantrasyonunun propiyonik asit üzerine etkisi.....	83
Tablo 4.23: Sıcaklık değişiminin propiyonik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	84
Tablo 4.24: Propiyonik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi verileri.....	85
Tablo 4.25 : Propiyonik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm verileri.....	86

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C_0	: Başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})
C_e	: Denge konsantrasyonu (mg L^{-1})
K_f	: Freundlich sabiti
m	: Adsorban miktarı (g)
Q	: Birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
Q_e	: Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
K_L	: Langmuir izoterm sabiti (mg g^{-1})
t	: Zaman (dak)
V	: Adsorpsiyon çözeltisi hacmi (L)

Kısaltmalar	Açıklama
ÇDKNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
TDKNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
KNT	: Karbon Nanotüp
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: İletim Elektron Mikroskobu
STM	: Taramalı Tünelleme Mikroskobu

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON NANOTÜPLERDE KARBOKSİLLİ ASİTLERİN ADSORPSİYONU

Gizem EROL

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İsmail İNCİ

Bu tez çalışmasında öncelikle az miktardaki karbon nanotüple malik asit, asetik asit, formik asit, akrilik asit ve propiyonik asitin dengeye gelme süreleri belirlenmiştir.

Dengeye gelme süreleri belirlenen asitlerin, başlangıç asit konsantrasyonları değiştirilmiş, böylece başlangıç asit konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon etkinliğinin azaldığı hesaplanmıştır. Ardından asitlerin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon etkinlikleri incelenmiş ve sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun ters orantılı olduğu bulunmuştur.

Elde edilen bulgularla her bir asit için adsorpsiyon izotermi çizilmiştir ve asidin uygun olduğu izoterm çeşidi belirlenmiştir. Propiyonik ve akrilik asidin Freundlich izotermine uygun olduğu, malik asit, asetik asit ve formik asitin Langmuir izotermine uygun olduğu saptanmıştır.

Mayıs 2014, 94 sayfa

Anahtar kelimeler: Karbon nanotüp, adsorban, adsorpsiyon, Freundlich, Langmuir, nanoteknoloji.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

CARBOXYLIC ACIDS ADSORPTION ON CARBON NANOTUBES

Gizem EROL

**Istanbul University
Graduate School of Science Engineering
Department of Chemical Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. İsmail İNCİ

In this thesis, first the equilibrating durations of malic acid, acetic acid, formic acid, acrylic acid, and propionic acid with little carbon nanotubes were determined.

Beginning concentrations of the acids, whose equilibrating durations have previously been determined, were changed; thus, it was calculated that while beginning acid concentration increases, the efficiency of adoption decreases. After, the adsorption efficiencies of acids at different temperatures have been studied, and it is found out that temperature increase is inversely correlated with adsorption.

With the study results, adsorption isotherms for each acid were shown on diagrams, and the appropriate isotherm type was determined. It is determined that while propionic and acrylic acids suit to Freundlich isotherm, malic acid, acetic acid and formic acids suit to Langmuir isotherm.

May 2014, 94 Pages

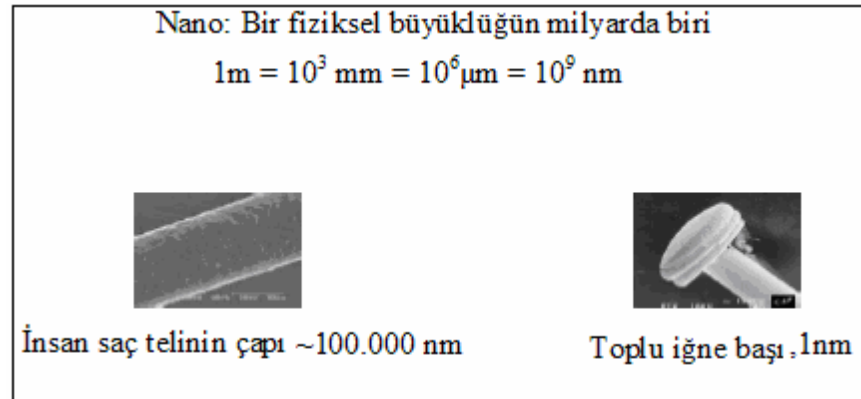
Keywords : Carbon nanotube, adsorbent, adsorption, Freundlich, Langmuir, nanotechnology.

1. GİRİŞ

Nano kelimesi Yunanca ‘nanos’ sözcüğünden gelen ve cüce anlamı taşıyan fiziksel bir büyüklüğün milyarlarda biri olarak tanımlanır.

Nanometre, metrenin milyarda biridir. Bir DNA molekülünün 2,5 nanometre ölçüsünde olduğu düşünüldüğünde ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha net anlaşılmaktadır.

Malzemenin büyüklüğü nanometre ölçülerine inince kuantum davranışları bilinen klasik davranışların yerini almaktadır.



Şekil 1.1: Nanometre boyutu [1]

Nanobilim, nanometre ölçütlerinde ortaya çıkan yeni davranışları kuantum kuramı yardımı ile anlamamızı sağlar; nanoteknoloji ise yeni nanoyapılar tasarlayıp sentezlemeyi ya da nanoyapılara yeni olağanüstü özellikler kazandırmayı ve bu özellikleri işlevlerde kullanmayı amaçlar. Genel olarak söylenecek olursa,

nanoteknoloji maddeyi dolaylı olarak atom boyutuna yani “nano-boyutuna” indirgeme işidir.

Nanoteknolojinin yüksek potansiyeli Kuantum fiziğinin kanunları sayesinde açığa çıkmaktadır. Bu aşamada ve nano ölçülerde kuantum fizik yasaları devreye girer ve optik, elektronik, manyetik depolama, hesaplama, katalist ve diğer alanlarda yeni uygulamalara olanak sağlar. Nanoteknolojisi genellikle genel-amaçlı teknoloji olarak adlandırılır. Çünkü gerçekleştirildiği zaman nanoteknoloji neredeyse bütün sektörlerde ve toplumun her alanında önemli bir yeri olacaktır [1].

20. yüzyılın sonunda bilim adamları nanometre ölçülerinde bilime yönelmişlerdir. Atomların doğrudan görüntülerini veren taramalı tünelleme mikroskobunun ve bundan türetilen atomik kuvvet mikroskobunun keşfi, nanometre boyutlarında fiziğe ve kimyaya çok güçlü bir göz kazandırmıştır. Bu mikroskoplarla nanometre aleminde çeşitli süreçleri, etkileşimleri, kimyasal reaksiyonları gözlemek ve atomları teker teker kontrollü bir şekilde istenen yerlere taşıyıp yapay malzemeler oluşturmak mümkündür. Bilimde elde edilen gelişmeler ve varılan bu sonuç nanometre boyutlarında malzemelerin teknolojiye ne kadar büyük olanaklar kazandırabileceğini göstermiştir. Otomotiv ve benzeri imalat sanayilerinde kar marjlarının düşmüş olduğu ABD’de iktisatçılar bu olanakları herkesten önce görüp Başkan Clinton’ı etkileyerek nanoteknolojiyi öncelikli alan olarak ilan ettirmişlerdir [1].

Karbon nanotüp ise nanoteknoloji sayesinde keşfedilmiştir ve grafinin silindirik olarak sarılmasıdır. Karbon malzemeler grafit, elmas, karbon fiber, fullerenler ve karbon nanotüpler olmak üzere birçok formda bulunabilirler. Karbonun bu kadar farklı yapı oluşturma nedeni, karbon atomunun çok farklı çeşitlerde değerlik bağı oluşturabilmesidir. Bir karbon nanotüpün çapı, nanometre ölçeğindedir, uzunluğu ise 1 mikro metreden fazla olabilir.

KNT’lerin teknolojiye kullanılması için aşılması gereken sayısız zorluklar vardır. Henüz yeterli miktarda ve saflıkta KNT üretim teknikleri geliştirilememiştir. Ayrıca var olan sentezleme teknikleri de çok pahalıya mâl olmaktadır. Ancak KNT’lerin fiziksel

özellikleri teorik olarak yoğun bir çalışma konusudur. Bu çalışmaların gelecekte yapılacak olan KNT kaynaklı projelere ışık tutacağı açıktır.

Son yıllarda karbon nanotüplerin adsorpsiyon prosesinde kullanılması için bir çok metot önerilmiştir. Ancak çalışmaların çok az kısmı organik asitler üzerinedir. Gerek nanotüplerin adsorplama kapasiteleri gerekse çok farklı boyutlarda üretilmeleri sebebiyle sulu çözeltilerden organik asitlerin adsorpsiyonu geniş bir araştırma alanıdır. Organik asitlerin sulu çözeltilerinden adsorpsiyonunda sulu çözeltide kalan asidin hesaplanmasında çeşitli yöntemlerin kullanılması düşük konsantrasyonda adsorpsiyon prosesinin incelenmesine olanak sağlamıştır [2].

Karboksilli asitler özellikle gıda sanayii ve diğer bir çok endüstriyel alanda gittikçe artan oranlarda kullanım arz etmektedir. Birçok kimyasal üretim prosesinde de reaktif ortam oluşturulmasından faydalanılmaktadır. Özellikle gıda endüstrisinde birçok hazır besin maddesinin tatlandırılmasında ve antimikrobiyel olarak korunmasında, birçok kimyasal üretim prosesinde reaktif ortam oluşturmada, ayrıca eczacılık, kozmetik endüstrisi, metal temizlenmesi, tekstil sanayii, kağıt endüstrisi, jelatin üretimi, selüloz nitratın aglomerasyonunda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [3].

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KARBON

Karbon elementi canlıların temel taşıdır. Bütün canlıların karbon esaslı hayatı olduğu için nanoteknoloji açısından da karbon atomu çok önemlidir. Nanoteknolojide önemli iki unsur vardır. Bunlardan biri uygun malzeme ve diğeri ise onu işleyebilecek teknik düzenektir. Karbon bu bakımdan da rakipsizdir. Karbon atomlarından oluşan malzemeler karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanma geometrisine göre çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Karbon atomunun böyle özelliklere sahip olmasının sebebi, 6 tane elektronunun olmasıdır. Karbon atomu 6 elektronu ile periyodik tabloda IV. grup elementlerinin ilk elemanıdır. Karbon atomunun elektronlarından ilk ikisinin bağlanmaya etkisinin olmaması, ayrıca ilk iki elektron ile geri kalan elektronların enerjileri arasındaki farkın da büyük olması karbonun farklı yapılar oluşturabilmesini sağlamaktadır. Bu özelliklerde başka bir elementin olmaması karbon atomunu rakipsiz yapmaktadır.

Karbon yapılar doğada çeşitli formlarda bulunabilir; elmas, grafit, karbon fiberler, fulleren ve karbon nanotüpler gibi. Karbonun bir çok farklı yapıda olmasının nedeni karbonun çok farklı çeşitte valans bağlarının bulunmasıdır. Valans bağları fizikçiler tarafından kimyasal bağların orbitallerin hibritleşmesinden bahsedildiği yerdir.

Günlük hayatta kullandığımız pirinç, meyva, sebze, kıyafetlerimiz, kabartma tozu vs hepsi karbon içerir. Kullandığımız kalemde, yüzüklerde bulunan elmasın içinde, endüstriyel amaçla kullanılan bir çok ürün karbon içerir. Karbon evrende her yerde var olan bir elementtir. Karbon yalnızca yaşamımızı elverişli hale getiren bir madde değildir. Aynı zamanda karbonun bir formu olan hidrokarbon yapısı, canlı organizmalar için hayati önem taşımaktadır.

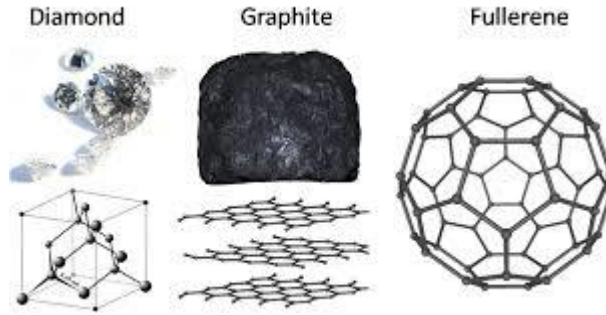
Karbon elementi olmadan bizim bildiğimiz gibi bir yaşam var olamazdı. Karbon bütün bitki ve hayvan dokularının iskeletini oluşturur. Bu dokular zincir veya karbon halkası şeklinde gruplardan oluşurlar. Karbon yaygın olarak kullanılan bir çok yakıtta da bulunur. Örneğin; kömür, kok kömürü, petrol, gaz, doğalgaz gibi. Şeker, kağıt, nişasta karbonun hidrojen ve oksijenle oluşturduğu bileşiklerden meydana gelir. Saç, ipek, et gibi proteinler karbon ve diğer elementleri içerir; sülfür, fosfor, oksijen.

Karbon doğada en bol bulunan 6. elementtir. Karbonun oksijen ve hidrojene göre daha fazla sayıda kimyasal bileşiği bulunur. Karbon bileşikleri elmas, grafit gibi çok farklı özelliklerde bileşikler oluşturabilir. Son zamanlarda keşfedilen Buckminster fulleren (buckyballs) ve karbon nanotüpler de karbon yapıları bileşiklere örnek olarak gösterilebilir. Karbon yapısı neredeyse tüm organik kimyanın temelini oluşturur ve karbonun bilinen 20 milyon molekülünün yaklaşık %79 'u organik olarak sınıflandırılabilir. Karbon temel haldeki elektron dizilişi $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. En dış yörüngesinde bulunan 4 elektrondan ikisi 2s, diğer ikisi 2p orbitalindedir. Diğer elementlerle bağ yaparken 2s orbitalinde bulunan bir elektron boş olan 2p orbitaline geçmesine hareket eder. Böylece aynı özellikte 4 tane çiftleşmemiş elektron meydana gelir. Bunların enerji seviyeleri aynıdır. Bu davranış sp^3 hibritleşmesi olarak adlandırılır. Bu da karbonun diğer atomlarla 4 bağ yapmasına olanak sağlar ve geometrik yapısı bu nedenle tetrahedral şeklindedir. Karbon diğer atomlarla ve karbonla tek, çift ve üç bağ da yapabilir. Karbon- karbon bağları, karbonun diğer atomlarla arasında olan bağlara göre daha kuvvetli bir yapıdadır. Örneğin C-C yapısındaki tek bağ kuvvetinin değeri 365 kJ mol^{-1} , eşdeğer Si- Si yapısındaki bağ kuvvetinin değeri ise 226 kJ mol^{-1} dür. Bu durum olağanüstü uzunluktaki karbon zincirlerinin oluşmasını sağlamaktadır. Karbon fiber yapısı bunun en güzel örneğidir. Karbonun çok sayıda önemli allotropları da organik moleküller içerisinde yer almaktadır [4, 5].

2.2. KARBON ALLOTROPLARI

Allotrop, aynı elementin uzayda farklı şekilde dizilerek farklı geometrik şekildeki kristaline denir. Her bir allotrop birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Örneğin; oksijen-ozon, beyaz fosfor-kırmızı fosfor gibi. Sadece aynı maddeyle tepkimeye girdiklerinde oluşturacakları bileşikler aynıdır.

Karbonun da birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren allotropları vardır. Karbonun katı halde bulunan bazı allotropları şunlardır: fullerenerler, grafit ve elmas [6].



Şekil 2.1: Karbonun üç allotropu [6]

Elmas yapısında herbir karbon atomları komşu dört karbon atomuna tetrahedral koordinasyonda bağlanmıştır. Bu kristal bağ elmasa sertliğini kazandırır. Elmas bilinen en sert doğal maddedir. Bakırdan beş kat daha fazla ısıyı iletme özelliğine sahiptir. sp^3 hibritleşmiş bağları sayesinde elektrik özelliği olarak yalıtkan ve optik olarak saydamlığa sahiptir [6].

Grafit ise karbon atomlarının hexagonal biçiminde birbirine bağlanması ile oluşmuştur. Kimyasal bağların farklı geometride olması grafiti yumuşak, kaygan, opak ve elektriksel iletkenlik kazandırmıştır. Bu nedenle grafit yarıiletken [6].

Fullerenler ise karbon atomunun küresel halde sp^2 hibritleşmesinden oluşmuştur. Yarıiletken özelliktedir. Fullerenin tüp şeklindeki formuna ise karbon nanotüp denmektedir. Karbon nanotüpler, karbonun diğer allotroplarından biridir.

Karbon sonlu boyutlarda nanometre seviyesinde sağlam yapılara da sahip olmasından dolayı ayrıcalıklı bir element olup, periyodik tablodaki elementler içinde sıfır boyuttan üç boyuta kadar izomerleri bulunan tek elementtir. Karbonun izomerlerine ait boyut ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir [7].

Tablo 2.1: Karbon izomerlerine ait fiziksel özellikler [7]

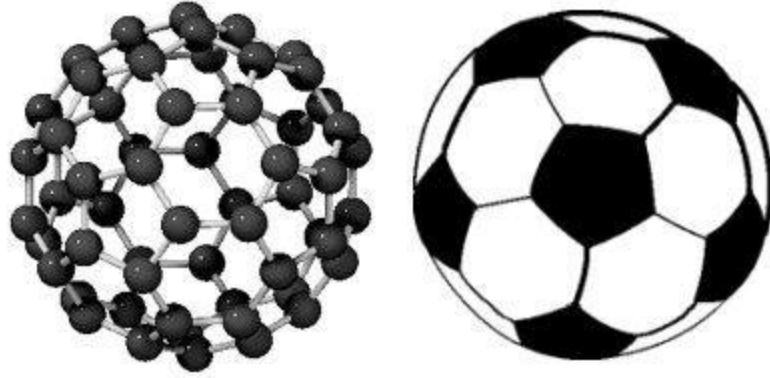
Boyut	0	1	2	3
İzomer	Fulleren	Nanotüp	Grafit	Elmas
Bağ Şekli	sp_2	$sp_2(sp_1)$	sp_2	sp_3
Yoğunluk	1,72	1,2-2,0	2,26	3,515
Bağ Uzunluğu	1,40 (C=C)	1,44 (C=C)	1,42 (C=C)	1,54 (C-C)
Elektronik Özellikleri	Yarı iletken $E_g=1,9eV$	Metal veya yarı metal iletken	Yarı metal (metalimsi)	Yalıtkan $E_g=5,47eV$

2.3. KARBON NANOYAPILAR

Nanoteknolojinin başlamasının ve gelişmesinin en büyük etkisi karbon nanoyapılardır. Üç boyutlu (3B) yarıiletken elmas yapıdan, iki boyutlu (2B) yarı metalik grafitte, bir boyutlu (1B) iletken ve yarıiletken nanotüplere ve sıfır boyutlu (0B) nanotoplara kadar farklı kararlı yapılara ve birçok ilginç özelliğe sahip olan karbon elementi, Nanoteknoloji çağının başlamasında önemli bir rol oynamıştır. Karbonun 1B ve 0B yapıları nanometre düzeyinde oldukları için, bu sistemlere nanotüpler ve nanotoplar denir; karbon nanoyapıların aslını toplar ve tüpler oluşturur [8].

Nanotoplar (fulleren) 1985 yılında C_{60} molekülünün deneysel olarak ilk defa elde edilmiştir. C_{60} yapısı, 60 tane karbon molekülünün futbol topu şeklinde kafes yapısı halini alarak oluşturduğu yapıdır. Optik sınırlayıcı olarak kullanılır; bunlar malzemeleri aşırı ışıktan korumada yararlanılan kaplamalardır. Karbon toplar içeren polimerler, fotoiletkenlik özellik gösterdiği için, karbon nanotoplar fotodiyot ve transistör olarak, ayrıca güneş pillerinde de kullanılabilir. Karbon nanotop katkılı ince polimer tabakalarının ilginç kırınım özelliği, onları önemli optik uygulamaların bir parçası haline getirmiş durumdadır. Bunların yanı sıra, oksitlenmeye karşı iyi bir

koruyucu olmaları, karbon nanotopların yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılmalarının nedenidir. Metallerde ise eşpotansiyel yüzeyleri oluşturmada karbon nanotopların önemli bir yeri vardır. Malzemelerin yüzeylerini ince elmas tabakasıyla kaplama veya silisyum yüzeylerinde ince SiC (silisyum karbür) tabakası oluşturmada (ince SiC filmlerinin yüksek sıcaklığa dayanıklı elektronik aygıtlarda ve mikro mekanik sistemlerde önemli bir yeri var) yine karbon nanotopların rolü söz konusudur [1].



Şekil 2.2: Karbon Nanotoplar (Fulleren) [1]

Fulleren KNT'ler için oluşan bir ara üründür. Önce fullerene oluşur sonra buharlaşarak KNT'ler elde edilir. Fullerenler grafenlere ayrıştırılır burdan da farklı özellikteki KNT'ler elde edilir.

Karbon nanohalkalar: Karbon nanotüplerin iki ucu birleştirilerek halka ("toroid") şeklinde yapıların oluşturulması da söz konusu olmaktadır. Bu yapılar üzerindeki çalışmalar şimdilik yalnızca teorik düzeyde olmakla birlikte, deneysel olarak da kısa zamanda yapılabileceklerine kuşkusuz olarak bakılmaktadır. Farklı iç ve dış çaptaki halkalarla çok değişik halka modelleri oluşturmak mümkündür. Her farklı halkanın, farklı özellikler göstermesi beklenmektedir. Karbon tüpleri kıvrılarak, ilginç özelliklere sahip helezoni yapılar da oluşturulabilir [1].

Karbon nanoçubuklar: Çubuklar, içi tamamen dolu veya kısmen dolu tüp yapılardan oluşuyor. İç içe geçmiş karbon tüplerinde (çok duvarlı tüplerde), iki tüp arasındaki

uzaklık, genellikle tüpü oluşturan karbon atomları arasındaki bağ uzaklığından fazladır. Eğer iç içe geçmiş tüplerde, tüplerin duvarları arasındaki uzaklık, karbon atomlarının bağ yapmalarına olanak verecek kadar azsa (< 0.15 nm), karbon atomları birbirleriyle bağlanıyor. Yani, her karbon atomunun, dört bağlı komşusu bulunuyor. Bu durumda oluşan çok duvarlı tüp yapısına, çubuk deniyor. Bu yapıların esnekliği, tüplere göre daha azdır. Tek duvarlı tüplerden farklı mekanik ve elektronik özellikler gösterirler.

2.3.1. Karbon Nanotüpler

KNT'ler en basit tanımı nanometre çaplı ve mikrometre boylu borusal bir yapıdır. Karbon nanotüpler yapısal açıdan bakıldığında tek ya da bir çok grafen (grafitin tek bir katmanı) levhadan yapılmış içi boş bir silindir gibi düşünülebilir [8].

Karbon nanotüpler, fulleren tipinde bir yapı olup silindirik şekildedir. Fulleren yapının Kasım 1985'teki keşfi Nature dergisinde yayınlanınca akademik fiziksel kimyada yeni bir çağ başlatmış olmuştur. Fulleren yapı 60 ya da daha fazla karbon atomunun birleştirilmesi ile oluşan futbol topu şeklinde bir moleküldür [9]. 1990'ların başında Rice Üniversitesinde Richard Smalley öncülüğündeki araştırmacılar 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki "fullerene" molekülleri geliştirmiştir. Elde edilen molekül 1 nanometre büyüklüğünde ve çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu araştırmacılar 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü almıştır [1].

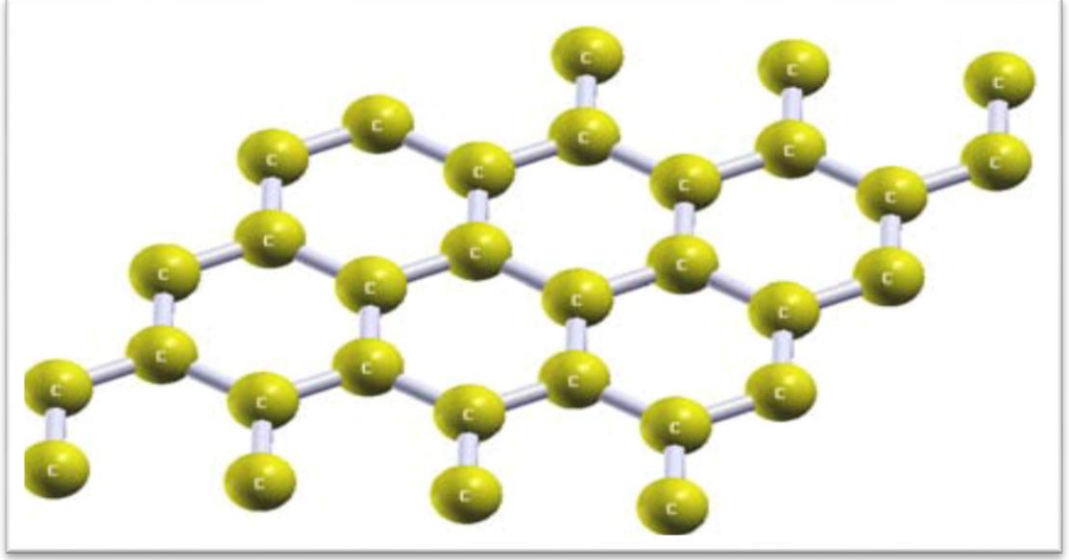
Karbon nanotüpler, 1991 yılında elektron mikroskobu uzmanı Sumio Iijima tarafından NEC laboratuvarında ark buharlaşma yöntemi ile Japonya'da keşfedilmiştir. Ark boşalmasıyla elde edilen fulleren yapının Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsünde, Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (ÇDKNT) olarak isimlendirilen tüp şeklinde bir yapı gözlemlenmiştir. Sonraki araştırmalar sonucunda, grafit elektrotuna kobalt gibi bazı geçiş metallerin eklenmesi sonucunda Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler (TDKNT) elde edilmiştir. Montpellier Üniversitesinden Catherine Journet, Patrick Bernier ve çalışma arkadaşlarının karbon ark-buharlaşma metoduyla iyonlaşmış karbon plazmasından TDKNT elde etmişlerdir. ÇDKNT'lerin büyütülmesi için katalizör gerekmezken, TDKNT'ler ancak katalizör ile büyütülebilmektedir [8].

Karbon nanotüpler, karbonun uzun ve silindirik formunu oluşturur. Bu makromoleküller boyutları ve şekillerine göre inanılmaz fiziksel özelliklere sahiptir. Bunlar C_{60} molekülünün iki eşit parçaya bölünüp aralarına grafit silindir yerleştirilmesi ve “moleküler karbon fiberlerin” her iki ucundan başlıkla kapatılmış haline benzetebiliriz.

Merak uyandıran bu yapıyı çözebilmek için son zamanlarda çok sayıda araştırmalar yapılmaktadır. Fiziksel özellikleri hala araştırılmakta ve tartışılmaktadır. Bunun nedeni karbon nanotüplerin çok geniş elektiriksel, termal ve yapısal özelliklerinin bulunması ve bu özelliklerin de karbon nanotüplerin türüne göre değişmesidir. (Çapına, uzunluğuna ve kıvrılma şekline göre). Tüpün elektronik özellikleri, katkı maddesi olmaksızın yalnızca geometrik parametrelerle ayarlanabilmektedir. Karbon nanotüpleri daha da ilginç yapan tek duvarlı yapıda olmasının yanında, çok duvarlı yapıda silindirleri bulunmasıdır. Karbon nanoparçacıklarının değişik şekilde dizilmesi ile oluşan bu yapılar açık veya kapalı uçlu, düz veya spiral yapıdadır. Karbon nanotüplere; yalıtkanlık, yarı iletkenlik veya süper iletkenlik gibi elektrik özelliklerinin yanı sıra sertlik, elastiklik veya dayanıklılık açısından farklı davranış şekilleri verilmiştir. Karbon nanotüplerin çok yüksek ısılarda bile kararlı yapısını, elektrik iletkenliği özelliklerini koruduğu tespit edilmiştir [10, 11].

Söz konusu silindirin çapı 0.4 nm'den 100 nm ya da daha yüksek değerlere ulaşabilir. Üretim yöntemi ve şartlarına bağlı olarak çok farklı olan karbon nanotüplerin boyları ise yüzlerce mikrometreden santimetre mertebesine çıkabilir [11].

Kendisini oluşturan grafen duvar sayısına göre sınıflandırılır. Grafitin tek bir katmanı grafen olarak tanımlanmıştır. Grafen 6 karbon atomundan oluşan bal peteği şeklindeki yapıdır.

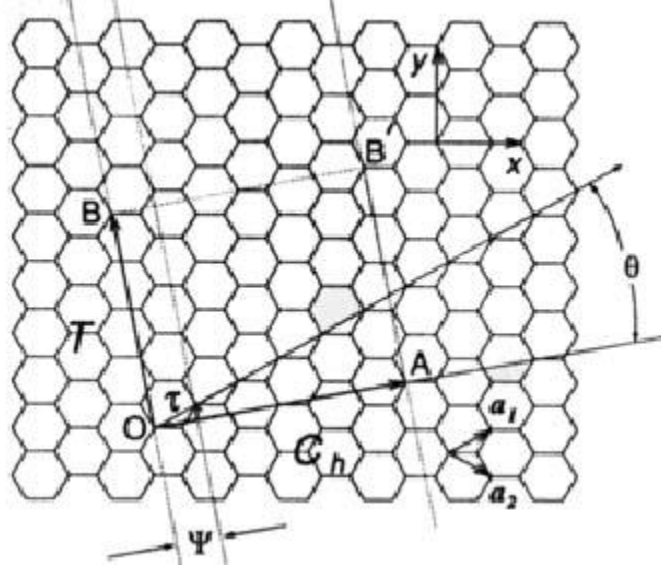


Şekil 2.3: Grafen [8]

2.3.1.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler

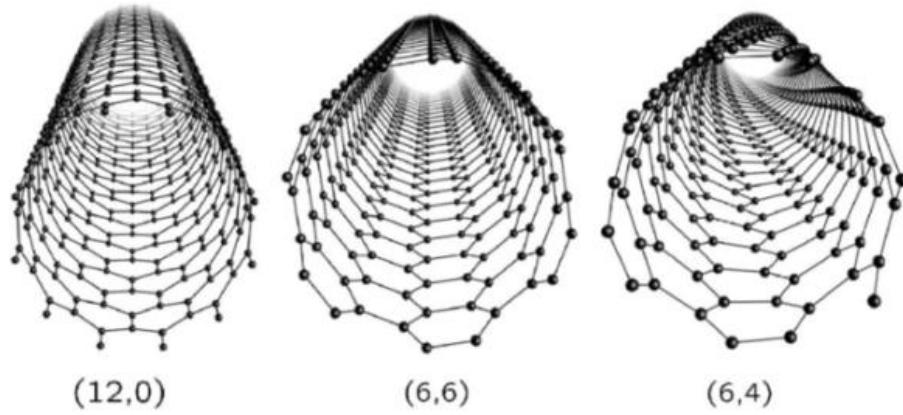
Tek duvarlı karbon nanotüpler 1-2 nm aralığında değişen ve Gauss dağılımı gösteren çaplara sahiptir. Fakat zeolit gözenekleri içinde sentezlenmek üzere 0,4 nm kadar küçük çaplıları da üretilmiştir. Çaplarına, boyutlarına ve geometrik yapılarına bağlı olarak yüksek gerinimler altında yapısal kararlılıklarını koruyabilen malzemelerdir [9].

Tek katmanlı karbon nanotüpler kendisini oluşturan grafen silindirin tüp eksenine göre yönelimine bağlı olarak üç farklı çeşitte olabilir: ‘‘koltuk’’, ‘‘zigzag’’ ve ‘‘kiral’’ nanotüpler. Kiral nanotüp sarmal simetriye sahiptir ve ayna görüntüsü kendisiyle anti-simetriktir. Bu tür yapılar kimyasal terminolojide kiral olarak nitelendirildiği için, nanotüpler bu isimleri almıştır. Nanotüpün kiral vektörü, Ch , $Ch = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$, olarak tanımlanır. $\hat{a}_1$ ve $\hat{a}_2$ iki boyutlu hegzagonal örgüde birim vektörleridir ve n ve m tamsayılarıdır [8].



Şekil 2.4: Karbon nanotüplerin yapısı [8]

Bir başka önemli parametre ise kiral (kiriş) açısıdır. Grafit levha nanotüpünün silindirik kısmını oluşturmak üzere yukarı yuvarlandığında chiral vektörünün uçları birbiriyle birleşir. Böylece chiral vektörü, nanotüpün dairesel kesitinin çevresini oluşturur. m ve n 'nin değişik farklı değerleri için farklı nanotüp yapıları oluşur [1].



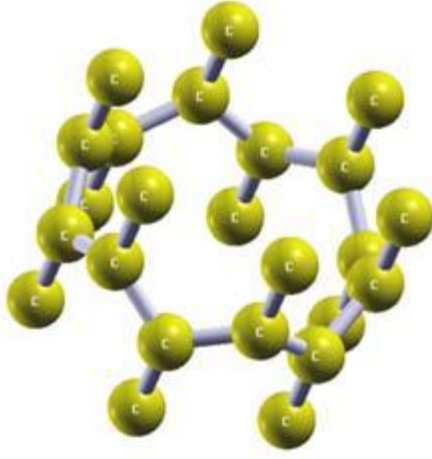
Şekil 2.5: Zigzag (12,0) , Koltuk (6,6) ve Kiral (6,4) Karbon Nanotüpler [8]

Tablo 2.2: TDKNT'lerin Sınıflandırılması [8]

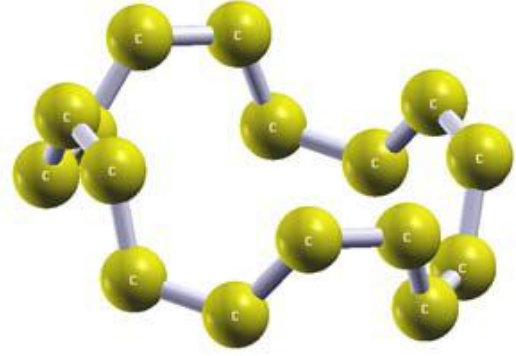
TDKNT	Q	Ch
Zigzag (Metalik)	0°	$(n,0)$
Zigzag (Yarıiletken)	0°	$(n,0)$
Kiral (Metal)	$0^\circ < Q < 30^\circ$	(n, m)
Kiral (Yarıiletken)	$0^\circ < Q < 30^\circ$	(n, m)
Koltuk (Metalik)	30°	(n, n)

Ch vektörü (n, m) ya da $n \times m$ şeklinde gösterilebilir. Zigzag nanotüpler $(n, 0)$ olarak ifade edilir ve $n/3$ tam sayı olduğunda metalik, aksi durumlarda yarıiletken özellik göstermesi beklenir. Ch vektörü zigzag $(n,0)$ nanotüplerde x eksenine 0° açı yapar. Ch vektörünün 0° ile 30° arasında değiştirilmesiyle farklı özelliklerde chiral nanotüpler elde edilir. Chiral (n, m) nanotüplerin $(2n+m)/3$ tam sayı olduğunda metalik, aksi durumlarda yarıiletken özellik göstermeleri beklenir. Son olarak, Ch vektörü 30° döndürüldüğünde armchair (n, n) nanotüpler elde edilir ve bu nanotüplerin n ve m indisleri birbirine eşittir. Armchair (n, n) nanotüplerin ise metalik özellik göstermesi beklenir [8].

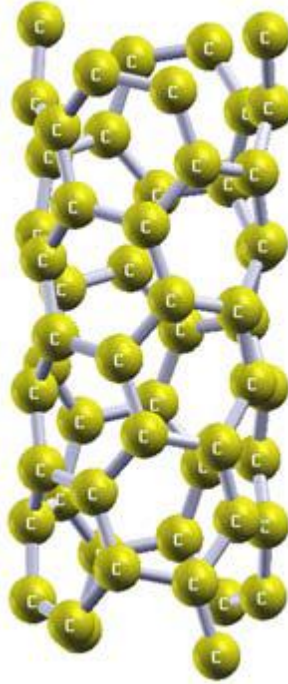
TDKNT'lerin varlığı yüksek çözünürlüklü iletim elektron mikroskobu (High resolution transmission electron microscopy, TEM) ve taramalı tünelleme mikroskobu (Scanning tunneling microscopy, STM) ile deneysel olarak doğrulandı. Bu teknikler nanotüplerinin yapılarının belirlenmesi için oldukça kullanışlıdır. Bu çalışmalar KNT'lerin geometrik yapıları, elektronik hassasiyet, optik ve diğer fiziksel özellikleri hatta nanotüpün (n, m) karakteristik parametreleri hakkında önemli bilgiler içermektedir [8].



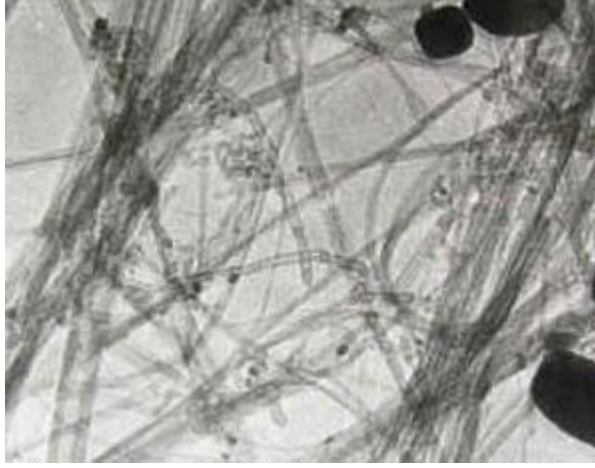
Şekil 2.6: Zigzag TDKNT [8]



Şekil 2.7: Koltuk TDKNT [8]



Şekil 2.8: Kiral TDKNT [8]

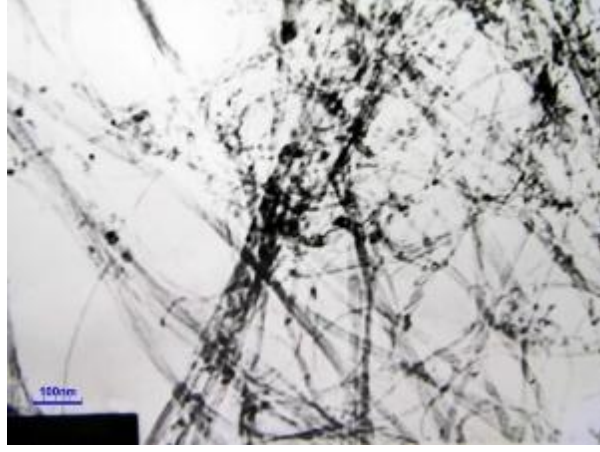


Şekil 2.9: TDKNT’lerin bir demetinin TEM ile üstten görüntüsü [12].

TDKNT genel olarak dış çapı 1-2 nm, iç çapı 0,8-1,6 nm, saflığı ağırlıkça %90’ dan fazla, amorf karbon içeriği ağırlıkça %3’ ten az, uzunluğu 5-30 μm , spesifik yüzey alanı 407 m^2/g , elektriksel iletkenliği 10^{-2} S/cm ’ dir [12].

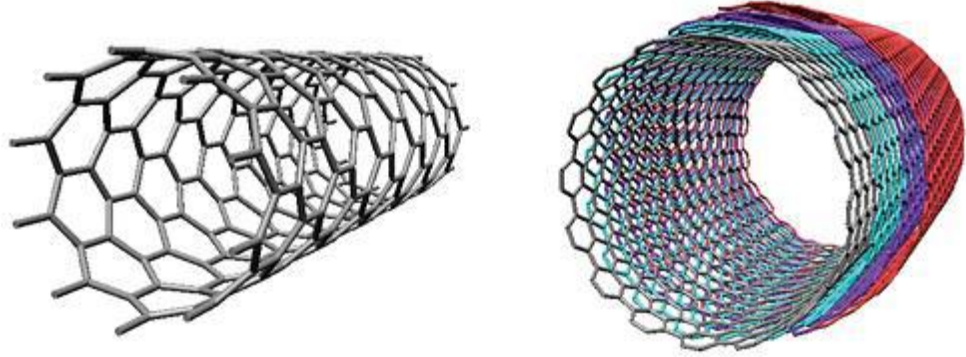
2.3.1.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler

Üst üste bir kaç grafin konulup katlanırsa iç içe geçmiş karbon nanotüpler elde edilir. Bu tip nanotüplere çok katmanlı nanotüpler (ÇDKNT) denir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin (ÇDKNT) her iki katmanı arasındaki mesafe yaklaşık olarak 0,34 nm kadardır. Bal peteği dizilişi ile oluşan hegzagonal yapıli levhaların sarmal formlarında, iç içe geçmiş silindirik tüp yüzeylerinde yer alan atomların yapılanma durumuna göre elektriksel özellikleri yarıiletken veya metalik olabilir. İçiçe geçmiş karbon tüplerinde (çok duvarlı tüplerde) iki tüp arasındaki uzaklık, genellikle tüpü oluşturan karbon atomları arasındaki bağ uzaklığından fazladır. Eğer iç içe geçmiş tüplerde, tüplerin duvarları arasındaki uzaklık, karbon atomlarının bağ yapmalarına olanak verecek kadar azsa, karbon atomları birbirleriyle (sp^3 gibi) bağlanır, başka bir deyişle, her karbon atomunun dört bağıli komşusu bulunmaktadır. Bu durumda oluşan çok duvarlı tüp yapısına “karbon nanoçubuk” denir. Çubuklar içi tamamen boş veya içi kısmen dolu tüp yapılardan oluşmaktadır. Bu yapıların esnekliğı tüplere göre daha az; ayrıca tek duvarlı tüplerden farklı mekanik ve elektronik özellikler gösterirler [1, 12,13].



Şekil 2.10: ÇDKNT TEM mikroskobundaki görüntüsü [12]

ÇDKNT'lerin dış çapları 8 nm' den küçük, iç çapları 2 ile 5 nm arasında değişebilir. Saflığı %95' ten fazla, uzunluğu 10-30 μm arasında olup, spesifik yüzey alanı yaklaşık 500 m^2/g olabilir. Elektriksel iletkenliği ise 10^{-2} S/cm 'dir [12].



Şekil 2.11: Tek Duvarlı ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler [12]

Karbon nanotüplerin bir başka yapısal özelliği de tüp kapsülleri ile ilgilidir. Nanotüpler kapsül yada açık uçlu olabilirler. Birçok karbon nanotüp uzun silindirin uçlarında sürekli uyan karbon kabuklarca kaplanır. Sadece altıgen ve beşgenden oluşan olası kapsüllerin sayısı (n, m) ile tanımlanır [1].

2.3.1.3. Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri

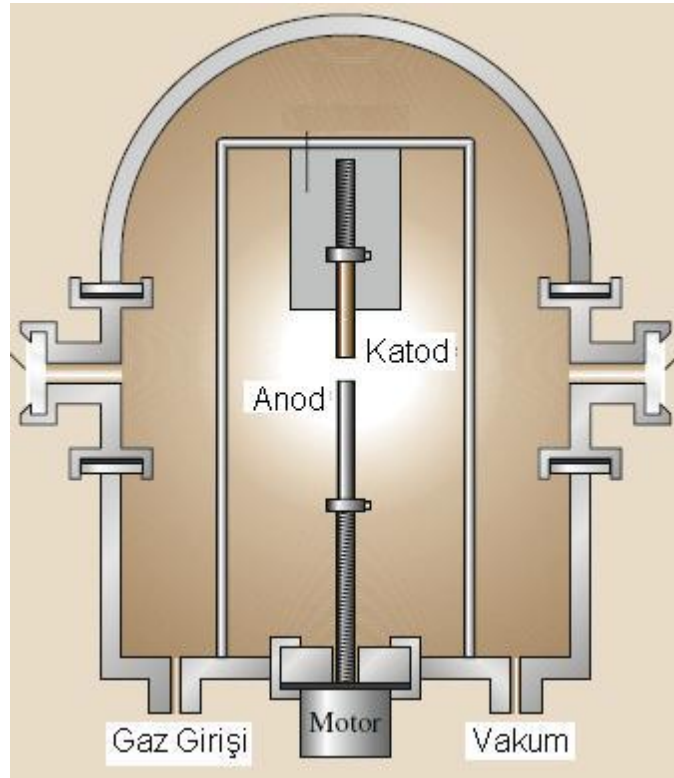
Karbon nanotüplerin genel olarak üretim tekniği 3 tanedir: ark boşalım, lazer buharlaştırma ve karbon buhar birikimi. Günümüzde üretim yöntemleri geliştirilmeye

devam edilmektedir. Hangi teknik kullanılırsa kullanılsın, genel prensip serbest karbon atomu üretimine dayalıdır ve katalizör partiküllerinden ayrılması esasına dayanır. Nanotüp üretim teknikleri şu şekilde sıralanabilir:

1-Ark Buharlaştırma Tekniği

Karbon ark buharlaştırma metodu yüksek sıcaklıkta gerçekleşen bir prosestir. Yöntemde biri anot diğeri katot olmak üzere hazırlanmış iki grafit çubuk arasında ark oluşturacak şekilde bir mesafe oluşturarak uygulanan doğru akım sonucu nanotüp sentezi sağlanır [14]. Ark prosesi, inert gazda grafit elektrotların arasında doğru akım bir ark bosalımı karıştırmayı gerektirir [15]. Hem fulleren hem de karbon nanotüp üretiminde kullanılır. Aslında fullerenin ilk seri üretimi ark buharlaşma tekniği kullanılarak Kratschmer-Huffman metodu ile gerçekleştirilmiştir. Türetilmiş ürün ve verimi genel olarak ortamdaki gaza ve kullanılan katalizöre bağlıdır. Bu metot geniş bir skala için üretimi en kolay yöntem olarak düşünülebilir [16]. Genelde gerilimi sabitlenmiş bir DC güç kaynağı kullanılır. İnert gaz akışı 50-600 torr da sağlanır. Sıcaklık 2000-3000 °C arasındır. Proses sırasında arkın stabil olması gerekmektedir. Bu da elektrot uçlarının tam kontrolü ile belirlenebilir ve genellikle elektronik kontrol aygıtı kullanılır. Ayrıca arka maruz kalan elektrot yüzeylerinin özel şekillerde olması ile de stabilite sağlanabilir. Katot için genellikle düz ya da daire, anot için de konik şekiller kullanılır [17]. Argon, helyum gibi inert özellikteki gazlar kullanılır [14]. Helyum gazı kullanılıyorsa az miktarda oksijen ihtiva etmelidir. CNT'ler bu metotta katotta birikir. Katot sürekli soğutulur (genellikle su ile). Iijima karbon nanotüpleri bu yöntem ile keşfetmiştir. Iijima önce katotta fulleren yapının biriktiğini görmüştür. Bu fulleren yapı Kratschmer-Huffman metodu ile modifiye edilerek sıcaklığa dayanıklı karbon çubuğu arasında doğru akımla buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Anottaki karbonun buharlaştırılması ile fulleren yapının seri üretimi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan akım iki elektrot arasında yüksek sıcaklıkta bir akışa yol açarak anottan buharlaşan karbonun bir kısmının katotta silindirik olarak tekrar yoğunlaştırır. Katotta biriken yapı ise ÇDKNT olmuştur. Bu yapı yüksek saflıkta hidrojen içeren ortamda elde edilmiştir. Bu metotla karbon çubuklara metal katalizörler eklenerek TDKNT'ler de elde edilmiştir. ÇDKNT'lerin seri üretimi de katalizör kullanılarak bu yöntemle gerçekleştirilmiştir [18].

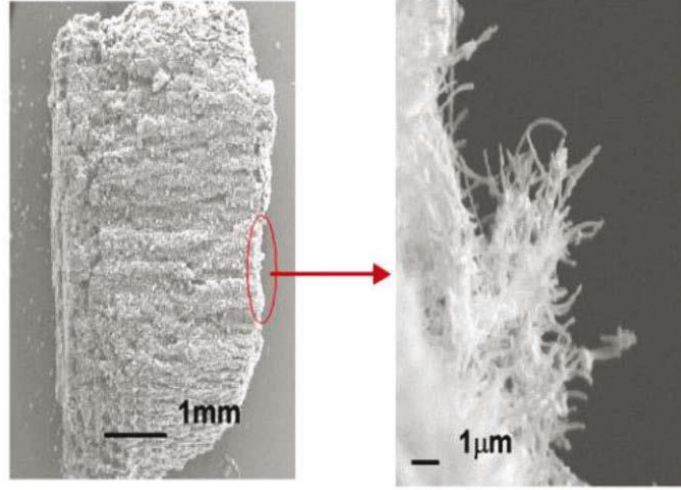
İşlemin gerçekleşmesi için bir ark reaktörü içerisinde genellikle helyum gazı ile 600 mbar'dan yüksek bir basınç sağlanır ve 6 mm çaplı bir anot ile 9 mm çaplı bir katot arasında 20-40 V arası bir gerilim ve 50-100 A arası bir akım oluşturulur. Stabil arkın oluşma mesafesi 1 mm veya daha az olmaktadır. Anoda geçen elektronlar anot ile çarpışarak katot üzerinde bir depozit oluşumuna yol açar. Bu oluşan depozit içinde karbon nanotüpler, nano parçacıklar ve kümelenmiş karbon bulunur. Ayrıca, ark reaktörünün iç çeperi de karbon kümeleriyle kaplanır.



Şekil 2.12: Ark Buharlaştırma Tekniğinin Şematik Gösterimi [19]

Ark boşaltma yönteminde saf grafit hedef ile yapılan bombardıman sonucu elde edilen nanotüpler çok duvarlı olurken, Co, Ni, Fe, Y gibi katalizör içeren hedeflerden elde edilen nanotüpler, tek duvarlı yapıda olmaktadır. Katalizörler anot parçacığının merkezine yerleştirilirler. Argon ve helyum gazı ortamında üretilen tek duvarlı karbon nanotüplerin çaplarının değiştiği gözlemlenmiştir. Ortamı oluşturan argon-helyum gazlarının termal iletkenlik ve yayınlılık katsayıları gazların bağlı değişimlerinden etkilenmektedir. Isıl transfer, kütle yayınlılığı sıcaklık ve ortamdaki karbon-metal parçacıklarının yoğunlukları ile nanotüplerin çapları belirlenebilmektedir. Bu metotta

eğer anot metal katalizörleri ile depolanırsa 1.2-2.4 nm çapında TDKNT'ler elde edilir. Eğer her iki elektrot da grafit ise ürünün ÇDKNT'ler olması beklenir . Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin büyütülmesi için katalizöre ihtiyaç duyulmazken Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin büyütülmesi için katalizöre ihtiyaç vardır [19, 20].



Şekil 2.13: Ark Buharlaştırma Yöntemi ile Sentezlenmiş ÇDKNT'lerin SEM görüntüsü [21]

Ark prosesi sıvı azotta, suda, sulu çözeltilerde de geliştirilmiştir. Ark boşalım tekniği popüler bir yöntemdir. En büyük dezavantajları sürekli bir prosesi yönetimin zorluğu ve karbon nanotüplerle birlikte oluşan amorf karbon yapıları, karbon kaplı metal grupları ve fullerenlerdir. Tek duvarlı karbon nanotüp üretiminde verim %20-40'ı geçmemektedir [17].

İnert ortamda gerçekleştirilen ark buharlaştırma tekniği yüksek miktarda karbon nanotüp üretimi sağlar. Elektrot soğutma sistemi gerektirir. Çok hızlıdır fakat inert gaz kullanılarak ortam kontrolü gerektirir.

Suya daldırılmış ark boşalımı ise, inert gaza ve soğutma suya ihtiyaç duymaz. Saf suyun kısmen buharlaştırılması üretimin stabilizasyonunu etkiler.

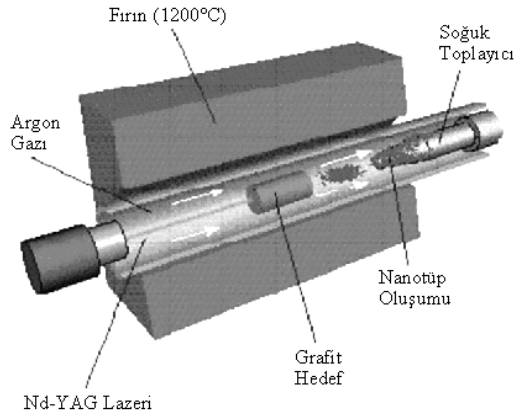
2-Lazer Aşındırma Tekniği

Bu teknik ilk olarak Smalley grubu tarafından Rice Üniversitesinde 1996'da ÇDKNT'ler eldesinde denenmiştir. %1.2 Co/Ni ve %98.8' i grafit kompoziti, 1200 °C' deki fırınının içinde kuvars tüp, Ar veya He gibi inert gaz ortamında yaklaşık 500 Tor

basıncında lazer sinyali ile buharlaştırma kullanılmıştır [22]. Lazer buharlaştırmada, geçiş metali parçacıkları ile grafit karışımını içeren bir hedef noktası fırının içinde bulunan kuvars bir tüpün sonunda yer almaktadır [23]. Argon gazı lazer noktasına doğru pompalanır. Böylece Argon iyonu lazere maruz kalır. KNT'ler soğutucu yüzeyde buharlaşan karbonun tekrar yoğunlaşması ile oluşmaya başlar. Buharlaşan karbon akan gaz ile taşınarak soğuk bakır kollektör üzerine gelir. Su soğutucu sistem de karbon nanotüp kollektörü olarak kullanılabilir. Buharlaşan maddeler soğudukça küçük karbon molekülleri ve atomları daha büyük kümeler oluşturmak için yoğunlaşırken metal katalizörler daha yavaş yoğunlaşır [22]. Metal katalizörler ÇDKNT'lerin büyümesini sağlar fakat, ÇDKNT'lerin yanı sıra bir çok farklı ürünler de oluşur. Ağırlıkça %80 ÇDKNT'ler elde edilir. Yan ürün olarak grafitli ve amorf karbon metal katalizörlerin etrafında çevrelenir ve fullerenler oluşur [6].

İki tip lazer tekniği bulunmaktadır:

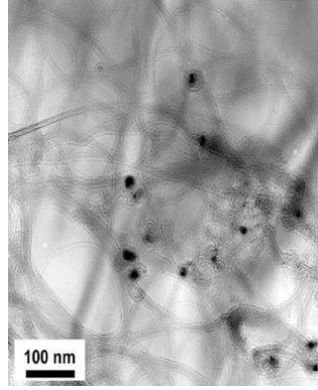
Nd-Yag: 1200°C'de argon akısında karbon çubuğunun lazer asındırmasıdır. 10 Hz'de iki puls dizisi; 1. Puls Nd-Yag lazerden (yeşil, 532 nm dalga boyu, 50mJ enerji, 6-7ns) 50ns gecikme sonrası 2. Puls (1064 nm dalga boyu, 50 mJ enerji, 4-6 ns) karbon hedef noktasına yönlendirilir ve nanotüp üretimi gerçekleştirilir [17].



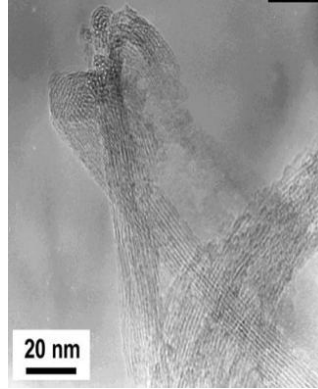
Şekil 2.14: Lazer Aşındırma Tekniği [17]

CO₂: Oda sıcaklığında argon akısında karbon çubuğunun asındırmasıdır. CO₂ lazeri (1064nm dalga boyu, 400-900W güç) karbon hedef noktasına yönlendirilir ve nanotüp üretimi gerçekleştirilir [17].

Bu teknikte Co/Ni karışımı tek metal kullanımından daha etkili olduğu görülmüştür. Fırın sıcaklığı, gaz akışı ve gaz basını verimi çap dağılımını büyük ölçüde etkilemektedir. Yüksek karbon nanotüp üretiminin verimi sıcaklık ve lazer şiddetine bağlıdır [24]. Bu yöntem ark buharlaştırma tekniğine çok benzer. Fakat lazer buharlaştırmada ark buharlaştırmadan daha kaliteli KNT'ler elde edilir. İkisinde de başlangıç maddesi olarak saf grafit kullanıldığında ÇDKNT'ler elde edilir. Metal ilave edildiğinde TDKNT'ler ve fullerenler elde edilir. Lazer aşındırma tekniğinde KNT'lerin boyutu reaksiyonun sıcaklığıyla daha rahat kontrol edilebilmektedir. Fakat diğer tekniklere göre daha maliyetlidir çünkü yüksek lazer sinyal gücü gerektirir [6].



Şekil 2.15: Lazer Aşındırması ile Elde Edilen TDKNT'lerin SEM Görüntüsü [21]



Şekil 2.16: Lazer Aşındırma Yöntemi ile Elde Edilen ÇDKNT'lerin TEM Görüntüsü [21]

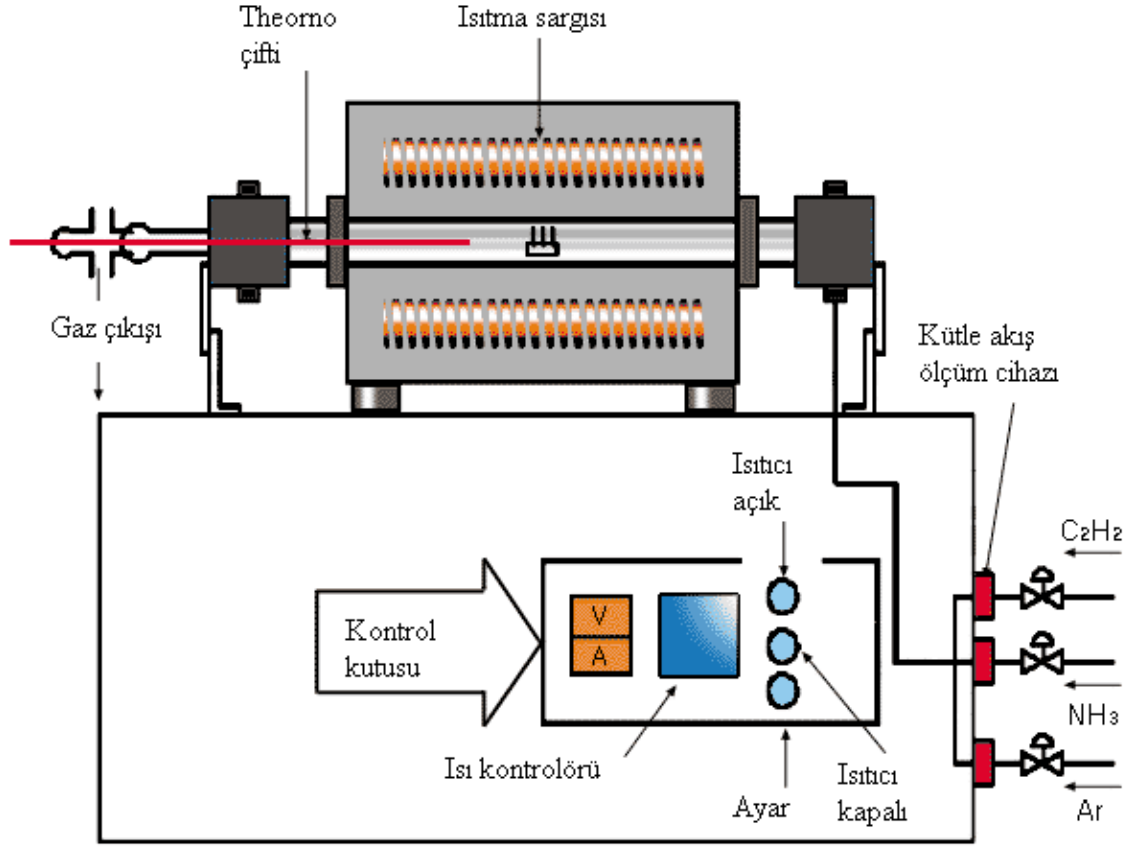
3- Karbon Buharı Biriktirme Tekniği

Kimyasal buharı biriktirme tekniği yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir. Bu metot daha fazla miktarda nanotüp üretimine olanak verir. Bu metotta gaz fazında bir karbon ile gaz haldeki karbon molekülüne enerjinin geçmesi için enerji kaynağı olarak ısıtılmış bobin kullanılır. Bazen enerji kaynağı olarak plazma ile desteklenebilir [25].

Enerji kaynağı reaksiyona girecek atomik karbonu oluşturmak amacı ile kullanılır. İki aşamadan oluşan bu yöntemde öncelikle katalizör yüzeyi hazırlanır. Gaz fazındaki karbon Ni, Fe veya Co gibi bir katalizörle kaplanmış ve ısıtılmış olan alttaşa doğru hareket eder. Bu teknikte eğer bir katı altlık kullanımı söz konusuysa işleme heterojen işlem, eğer her şey bir gaz fazı içinde gerçekleşiyorsa işleme homojen işlem denmektedir. İkinci aşamada nanotüpler kimyasal olarak (genellikle amonyak ile) veya ısıtılma ile aşındırılmış yüzeyde kümeler oluşturarak elde edilir. Karbon nanotüplerinin mükemmel dizilişi bu metot ile nano boyutta kontrol edilebilir [26].

Katalizör hazırlama nanotüp sentezinde kritik bir adımdır.Çünkü oluşacak karbon nanotüplerin boyutu katalizör kümesine bağlıdır. Diğer adım ise karbon substratını çevreleyen gazların sıcaklığının ayarlanmasıdır. Genel olarak substrat kuvarz bir tüp içerisinde 750-1050 C' ye ısıtılır ve üzerinden metan ve hidrojen gazı karışımı geçirilir.Oluşan karbon nanotüplerin çapları 1-3 nm arasında olur.Ve nanotüplerin çap boyutları mikron boyutlardan mm boyutlara kadar artabilir [25].

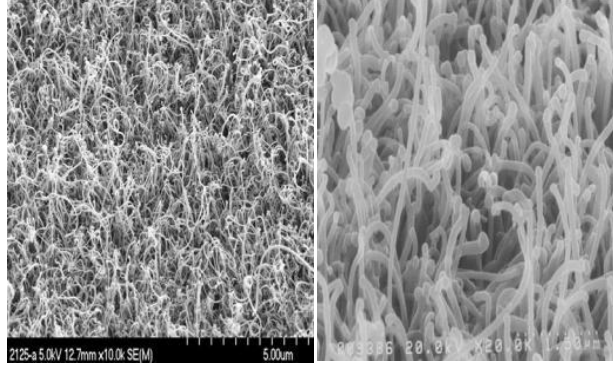
Bu yöntemde nanotüp oluşumu diğer yöntemlere göre daha yavaş ilerlerken ÇDKNT ve TDKNT'lerin üretilmesinde seçici özellikleri bulunur. Besleme gazı yüksek kararlılığından dolayı düşük sıcaklıklarda bozunmamasına rağmen katalizör yüzeyinde bozunur ve katalizörün nano parçacıkları üzerinde toplanarak farklı özellikte nanotüpleri olusturur.



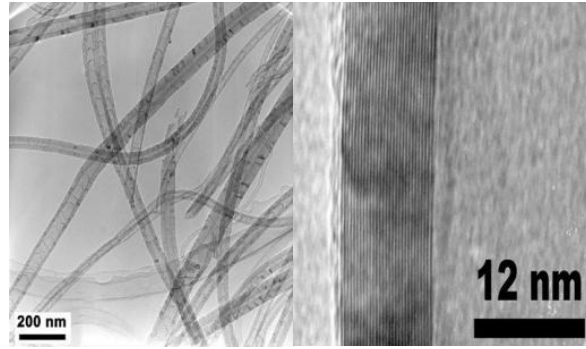
Şekil 2.17: Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Karbon Nanotüp Üretimi [27]

KBB yöntemlerinin çok duvarlı KNT'lerin üretiminde kullanılmak üzere seçilmesi daha iyi olacaktır. Çünkü örnek olarak ark yöntemiyle üretilen ham tek duvarlı nanotüplerin yanında grafitik parçacıklar ve amorf benzeri karbon kalıntıları da bulunmaktadır. Homojen ve heterojen işlemlerin ikisi de hem kullanılan katalizörün doğasına hem de işlem şartlarına göre oldukça yüksek hassasiyet göstermektedirler. KBB metotlarıyla üretilen KNT'ler ark yöntemiyle üretilenlerden genellikle çok daha uzunlardır (ark yöntemindekiler birkaç mikrometre uzunluktayken, KBB yöntemiyle üretilen onlarca hatta yüzlerce mikrometre uzunluklarında olabilirler). Düşük sıcaklıkta oluşan tepkimenin yapısal değişikliklere izin vermemesinden dolayı KBB yöntemiyle üretilen çok duvarlı nanotüplerin kalitesinin ark yöntemiyle üretilenlerden daha düşük olduğu söylenmektedir. Bu sorunlar daha sonra inert gaz ya da vakum ortamında yapılan ısıt işlemlerle giderilebilirler. Bu tip bir sorunun tek duvarlı nanotüpler için geçerli olup olmadığı ise halen bir soru işaretidir. KBB ile üretilen tek duvarlı nanotüpler, genellikle ark ve lazer yöntemleriyle üretilenlere göre (yaklaşık 100 nm

çaplı) daha küçük çaplı (birkaç on nm) demetler halinde bulunurlar. KBB yöntemleriyle KNT'lerin daha düşük maliyetlerle seri üretimi mümkün olabilmektedir. Bu durum endüstriyel büyüklükteki uygulamaları için kilit nokta olmaktadır [19].



Şekil 2.18: KBB ile Üretilen KNT'lerin SEM Görüntüleri [19]



Şekil 2.19: KBB ile Üretilen KNT'lerin TEM Görüntüleri [19]

4- Diğer Sentezleme Yöntemleri

Solar Fırın Yöntemi : Çoğunlukla fulleren sentezlenmesi için tasarlanmış bu yöntem, sonraları karbon nanotüp sentezlenmesi için de kullanılmaya başlanmıştır. İşlem sıcaklıkları 4000 K düzeyindedir. Düşük verimli bir üretim söz konusu olduğundan pek tercih edilmemekte ve hatta pek çok kaynakta bu yönteme değinilmemektedir. Yöntemin en önemli yanı güneş enerjisini kullanarak sentezlemenin gerçekleştirilmesidir [19].

Hidrotermal Sentezleme: Hidrotermal sentezleme yönteminde, çeşitli teknikler kullanılarak yüksek basınç altında bir sulu çözeltiden maddeler kristalize edilmektedir.

Kristal büyümesi, besleyici malzemenin su ile beraber yollandığı çelikten yapılmış basınçlı bir kap olan otoklav içinde gerçekleşir. Odanın karşılıklı tarafları farklı sıcaklıklardadır. Bu sayede sıcak tarafta besleyici madde çözülürken, soğuk tarafta tohumların ek büyümesi sağlanır [19].

Elektroliz: Bu yöntemde eriyik lityum klorürün, grafit bir hücre kullanılarak elektrolize edilmesiyle çok duvarlı nanotüplerin üretimi yapılır. Grafit hücrenin içindeki anot grafit bir potadır. Grafit potanın atmosferdeki sıcaklığı yaklaşık 600 C'dir. 3–20 A ve 20 V' tan az DC güç kullanıldığında 2–10 nm çaplı ve 0,5 µm ya da daha fazla uzunlukta çok duvarlı nanotüpler bu yöntemle üretilmektedir. Amorf karbonlar KNT' lerin içinde yan ürün olarak oluşmaktadır [19, 28].

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Yöntemi: Karbon nanotüpler SEM ile de üretilir. ESEM tür mikroskop haznesi tercih edilir. SEM haznesi çok yüksek vakuma indirilir. Karbon buharlaştırılır ve bir katot üzerine biriktirilir. Katotta Co veya Ni katalizörü bulunur. İplik şeklinde KNT'ler 10-20 nm çapında, 100 nm boyunda oluşur [27].

Mekanik Öğütme: Mekanik öğütme ve ardışık tavlama karbon nanotüp üretimi için basit yöntemler olduğundan endüstriyel üretimde de ucuz yöntemler olarak düşünülebilir. Karbon nanotüplerin ve bor nitritin tozlardan ısısal tavlama ile üretilmesi son zamanlara kadar bilinmemekteydi. Mekanik öğütme işlemi oda sıcaklığında 150 saate kadar sürmektedir. Öğütmeyi takiben, elde edilen toz, 1400 C' de altı saatlik nitrojen veya argon gazı akışı altında tavllanır. Bu oluşumun mekanizması bilinmemekle birlikte mekanik öğütmenin nanotüp çekirdeğini oluşturduğu tavlama işleminin nanotüp büyümesini hızlandığı düşünülmektedir. Tel duvarlı nanotüpler bu yöntemle hazırlanmadığı halde çok duvarlı nanotüplerin bu yöntemle oluşturulduğunu gösteren çalışmalar bulunmaktadır.

2.3.1.4. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Karbon nanotüplerin uygulama alanları dünyada ve ülkemizde ticari olarak çok gelişmiştir. Teorik ve pratik çalışmalar devam etmektedir. Özellikle mühendislik açısından günümüzde uygulamaların ve geleceğe dair öngörülerin anlaşılması, bu

teknolojiye dair açık bir vizyonun oluşumunu sağlayacaktır. Literatür taraması yapıldığında sadece son bir yılda bile 1000' i aşkın sayıda yayın ve çalışma yapıldığı görülür. Özellikle geleceğe dair olan çalışmalar önemli kazanımlar vaat etmektedir.

Malzemenin yabancı atomlarla etkileşmesinde gösterdiği olağanüstü davranışlar, üzeri geçiş elementleri ile kaplandığında sahip olacağı manyetik özellikler, başka malzemelerden elde edilemeyen çok sayıda özelliği ve değişik seçenekleri teknolojinin kullanımına sunmaktadır. Karbon Nanotüplerin ağırlıklarının çok hafif olması, yüksek elastik modülünü ve gözüken en dayanıklı fiber olma ihtimalleri önemli özelliklerindendir. Karbon nanotüpün belli metal yüzeyleri ile yaptığı temas sonucu oluşturduğu gerilim farkına dayanarak fizikçiler transistor yapmayı başardılar.

Yine karbon nanotüpün ucunda oluşan çok yüksek bir elektrik alanı kullanarak milimetre boyutunda adeta elbiselerin yakasına takılıp küçük pillerle çalışabilen gaz sensörleri yapıldı. Bilinen gaz sensörlerinin büyük boyutları ve kullandıkları 300 Volt gerilim sağlayan enerji kaynakları dikkate alındığında nano teknolojinin bizlere ne kadar önemli yararlar sunacağı görülmektedir.

Yalıtkan bir karbon nanotüp titanyum atomları ile kaplandığında hem çok iyi bir iletken olmakta, hem de mıknatıslık özelliğini kazanabilmektedir. Belirli çaplarda ve iletkenlikte kontrollü bir şekilde yapılabilen iletken nanoteller ileride yapılması tasarlanan birkaç nanometre büyüklüğündeki moleküler elektronik aygıtın devrelerini tamamlamakta kullanılabilecektir. Son yapılan çalışmalar titanyum ile kaplanan KNT'ler hidrojen depolanmasında dünyanın en verimli yakıt deposun oluşturacağını gösteriyor [29].

Üretim maliyeti, saflaştırma, ayırma ve toplama işlemleri hala zor olmasına rağmen ticari pazarda karbon nanotüpler yerlerini alabilmiştir. Örneğin; karbon nanotüp kaplı tenis raketleri günümüzde marketlerde yerini almıştır. Nanotüpler tenis raketinin çerçevesinin güçlendirilmesi için kullanılmış, ve raketin absorblama kapasitesini geliştirmiştir. Güçlendirilmiş tenis raketi gelecekte uygulanabilecek diğer potansiyel uygulamalara ışık tutmuştur.

Potansiyel uygulamalar ise elektrikli battaniyelerden uçak kanatlarının donmasını engelleyebilecek yapıların oluşturulmasına kadar çok çeşitlidir. Hatta soğuk duvarları ısıtabilecek karbon nanotüp içeren duvar kağıtları dahi üretim potansiyeli olan ve ilerleyen zamanlarda pazarlarda yerini alabilecek uygulama biçimleri olacaktır.

1-Yapısal uygulamalar:

Suya dayanıklı ve yırtılmaya karşı dayanıklı giysiler: MIT savaş için karbon nanotüp kullanarak ultra dayanıklı ipliklerle çeşitli kıyafetler üretmektedir.

Beton: gerilme mukavemetini arttırmak için karbon nanotüpler kullanılmaktadır.

Polietilen: araştırmacılar polietilene karbon nanotüplerin ilavesinde polimerin elastik modülünün %30 kadar arttığını gözlemlemiştir.

Bazı ekipmanlar: daha güçlü ve hafif tenis racketleri, bisiklet parçaları, golf topları, golf sopası, beysbol sopası.

Uzay Asansörleri: gerilme dirençleri 70 GPa 'ya ulaşılması başarıldığında uygulamaya geçilebilecek NASA' nın planlarından biridir. Uzay çalışmaları hala pahalı, bilim adamları bunu azaltmak istiyorlar. Roket yakıtının yüzde 90'ı ilk birkaç yüz kilometrede harcanıyor. Bu yakıt problemine çözüm olarak ise uzay asansörü yapılması düşünülüyor. Nanotüpler, uzaydan sarkıtılıp Dünya'nın dönmesine karşı direnebilen bir malzeme olduğu için (çelik dayanmıyor) nanotüpten yapılan bir asansörle uzaya çıkılabilir diye düşünülüyor. Uzay asansörleri yapan ilk gruba NASA' nın 500.000 dolar civarında bir ödülü bulunmaktadır.

Ultra Hızlı Uçak Tekerlekleri: Yüksek gerilim/ ağırlık oranı yüksek hızlara ulaşmayı sağlayabilir.

Köprü Halatları: Köprülerde kullanıldığında çeliğin yerini alacağı düşünülmektedir.

2-Elektromanyetik Uygulamalar

Yapay Kaslar : Çapraz bağlanma ile nanotüp filmlerin kararlılıklarını arttırmaktadır.

Bucky Kağıtlar: Nanotüplerden üretilen bu ince plakalar çelikten 250 kat daha güçlü, suni tahtadan 10 kat daha hafiftir. LCD ekranların arka ışığında kullanılır veya elektrik araçlarını faraday kafeslerinden korumak için kullanılır.

Kimyasal nanoteller: Karbon nanotüpler çinko oksit veya altın gibi diğer kimyasalların nanotellerinin üretiminde de kullanılırlar. Bu teller de diğer kimyasal nanotüplerin çıkarılmasında kullanılabilir. Örneğin; galyum nitrit. Bu nanotüpler KNT'lerden çok

farklı özelliklere sahiptir. Örneğin KNT'ler hidrofobiktir galyum nitrit nanotüpler ise hidrofildir. Bu da organik kimya için kullanışlı olmalarını sağlar.KNT'ler ise organik kimya için kullanışlı değildir.

Bilgisayar Devreleri: İki farklı çapta karbon nanotüp ucuca eklendiğinde diyot gibi davranabilmektedir.

İletken Tabakalar: Karbon nanotüp kaplı iletken tabakalar LCD'lerde indiyum-kalay oksitin yerini alabilir. Aynı zamanda dokunmatik ekranlarda kullanılabilir. Karbon nanotüplerin ileride cep telefonlarında, ATM'lerde, bilgisayarlarda kullanılabileceği çok açıktır.

Elektrik Lambası: Lambalarda kullanılan Tungstene alternatif olarak karbon nanotüpler kullanılması düşünülmektedir.

Süper iletkenler: Karbon nanotüpler düşük sıcaklıkta bile süper iletken özellik gösterebilir.

Ultra Kapasitörler: MIT enerji depolamayı arttırmak için karbon nanotüpleri ultra kapasitörlerde kullanmak için araştırmalar yapmaktadır.

3-Kimyasal Uygulamalar

Hava Filtresi: Gelecekte KNT'ler içeren membran filtreler karbondioksit filtreleyebilecektir.Yüksek yüzey alanı, mekanik kuvvet gibi özelliklerinden yararlanılarak hava filtresi yapımında kullanılabilirler.

Biyosensörler: KNT'ler biyolojik moleküllerle doldurulabilir.Bu da biyoteknoloji uygulamalarına olanak gösterir.

Hidrojen Depolama: Ağırlıkça %4.2 ile %65'ine kadar hidrojen depolayabilme kapasitesine sahiptirler.

Su filtresi: Son zamanlarda nanotüp membranlar filtrasyon(nanofiltrasyon) için geliştirilmektedir. Bu teknik desalinizasyon işlemlerinin maliyetlerini %75 azaltmaktadır.Tüpler su molekküllerinden çok daha küçüktür, böylece sudaki klor iyonun engel olmasına rağmen su içinden çok rahat geçebilir.

Katalizör Destek Malzemeleri: Moleküllerin veya metal nanotaneciklerin tutturulmasıyla kullanılır.

5-Medikal Uygulamalar

Pürüzsüz Yüzey: Teflondan daha pürüzsüz ve suya dayanıklıdır .

Denetimli ilaç salınımı: Biyouyumluluk, hedef moleküllerin tespiti için kullanılabilir. Dış yüzeyinin fonksiyonlaştırılması sonucu, nanotüplerin tıbbi uygulamalarda kullanılması düşünülmektedir.

En büyük sorun ise nanotüplerin insan sağlığı için uygun olup olmadığının bilinmemesidir.

Farmakoloji: Enzim inhibisyonu, hücre zarındaki iyon kanallarının bloke edilmesinde kullanılır.

Tıpta: Canlılar için damar yapısı modelleme ve adele yırtılmasının onarılmasında kullanılması düşünülmektedir [30, 31].

2.4. KARBOKSİLLİ ASİTLER

2.4.1. Karboksilli Asitler ve Üretim Yöntemleri

Aldehit grubunun yükseltgenmesiyle karboksil grubu oluşur. Karboksil grubu (-COOH) içeren organik bileşiklere karboksilli asitler denir ve bunlar zayıf asitlerdir. Genel formülleri $R-COOH$ veya $C_nH_{2n+1}COOH$ şeklinde gösterilir. Karboksilli asitler Bronsted-Lowry asitleridir. Yani proton vericidirler. Burdaki hidrojen atomu aktiftir ve serbest hidrojen iyonu olarak ortaya çıkabilir. Karboksilli asitler polar moleküllerdir ve birbirleriyle hidrojen bağı kurarlar. Organik karboksilli asitler ($R-COOH$); alifatik, aromatik, alisilik ve heterosiklik olarak sınıflandırılır. Karboksilli asitler esterlerle fonksiyonel grup izomeridir. Zayıf asit olmalarına rağmen en düşük inorganik asitten daha kuvvetlidir. İki karboksilik asit içeren asitler dikarboksilik asit, üç karboksil grubu içeren asitler trikarboksilik asit olarak adlandırılır. Düşük karbon içerikli (C_1-C_4) karboksilli asitler suyla karışabilen keskin kokulu korozif sıvılardır. C_5-C_9 kısmen suda çözünür ve yağlı sıvılardır. 10'un üzerinde karbon içerenler ise suda çözünmez [2].

Formik asit, asetik asit, propiyonik asit ve butirik asitler suda çözünürler. Daha fazla karbonlu karboksilik asitlerde R grubunun hidrofob etkisi ortaya çıkar ve çözünürlük gittikçe azalır.

Karboksilik asitler, primer alkol ve aldehitlerin yükseltgenmeleriyle, nitrillerin hidroliziyle elde edilebilirler [32]. Sentetik olarak karboksilli asitlerin üretim yöntemlerinden bazıları şunlardır:

- $\text{RCH}_2\text{OH} + 2[\text{O}] \rightarrow \text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4^+$
- $\text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_3$

Grignard bileşiklerinin CO_2 ile reaksiyonu ile elde edilebilirler [2]:

- $\text{RMgX} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{RCOOMgX}$

Karboksilli asitler fermantasyon yöntemi ile de üretilebilirler. Özellikle gıda endüstrisinde bu yöntemle üretilen ürünler kullanılır.

Alkali ve toprak alkali hidroksitleri, karbonatları ve bikarbonatlarıyla tuz oluşturabilirler; amonyak ve aminlerle de amonyum asetat ($\text{CH}_3\text{--COONH}_4$) ve metil amonyum asetat ($\text{CH}_3\text{--COOH}_3\text{N--CH}_3$) gibi tuzlar oluşturabilirler [32]:

- $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Karboksilik asitler alkollere indirgenebilirler [32]:

- $\text{CH}_3\text{COOH} + 4[\text{H}] \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

2.4.2. Zararlı Atıkların Sulardan Giderilmesi

Su kirliliği çevre kirliliği içinde en önemlisidir. Çünkü toprak ve havadaki kirleticiler zamanla yağmur, kar gibi yağışlar sebebiyle yer altı sularına veya kullanma sularına geçebilmektedir. Daha sonra canlı organizmalara, hayvanlara ve insanlara da ulaşarak zararlı etkiler ciddi sonuçlara yol açabilmektedir. Endüstriyel açıdan kullanım alanı geniş olan karboksilli asitler de bu kirliliğe neden olan kirleticilerdendir.

Sulardan ve çeşitli atıklardan zararlı maddelerin giderilmesi için değişik işlemler uygulanabilmektedir:

- Ekstraksiyon
- Biyolojik İşlemler
- Membran Prosesleri

- Adsorpsiyon

ve benzeri olarak sıralayabiliriz. Diğer işlemler arasından adsorpsiyon hem ekonomiktir hem de kolay uygulanabilen bir prosestir [31,33].

2.5. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da başka bir ifade ile moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesidir [34]. Sıvı veya gaz içinde bulunan moleküller, atom veya iyonlar genelde katı yüzeyine difüze olur. Adsorpsiyon prosesinde sıvı veya gazı adsorbe eden katıya adsorban, katı yüzeyinde tutunan maddeye de adsorplanan veya adsorbat denir [2]. Günümüzde adsorpsiyon, bir çok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseste önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır [34]. Bazı adsorbanlar şunlardır:

Karbon Adsorbanlar: Aktif Karbon. Aktif Karbon Fiber, Karbonlu nanometaryeller

Mineral Adsorbanlar: Slika Jel, Aktif Aluminyumoksit, Metal Oksitler, Metal Hidroksitler, Zeolit, Killer

Sentetik polimerler, Ca ve Zn içerikli kompozit adsorbanlar da mevcuttur [2].

Sabit sıcaklık ve basınç altında kendiliğinden gerçekleştiği için adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG daima eksi işaretlidir. Gaz ya da sıvılar düzensiz ortamdan katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiği için entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS daima eksi işaretlidir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.1)$$

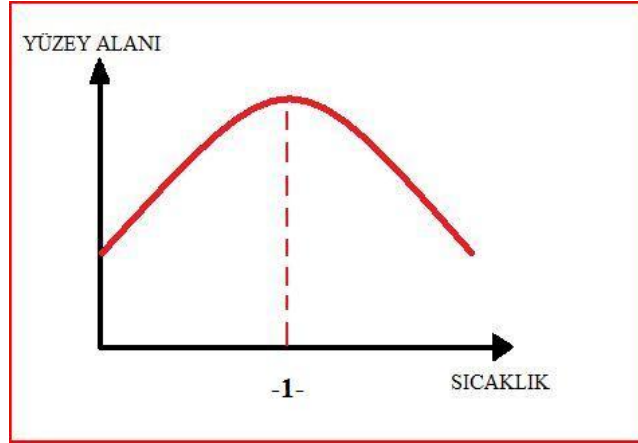
Denklemden ΔH yani adsorpsiyon entalpisinin de eksi işaretli olması beklenir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden oluşmaktadır [35].

2.5.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon çözeltiler için konsantrasyonla artar. Gazlar için ise basınç arttıkça artar. Bu artış adsorban üzerinde denge derişimine ulaşana kadar sürer. Adsorban doyduğunda gazın basıncının veya çözelti derişiminin artması adsorplanan madde miktarını etkilemez.

2.5.1.1. Sıcaklık

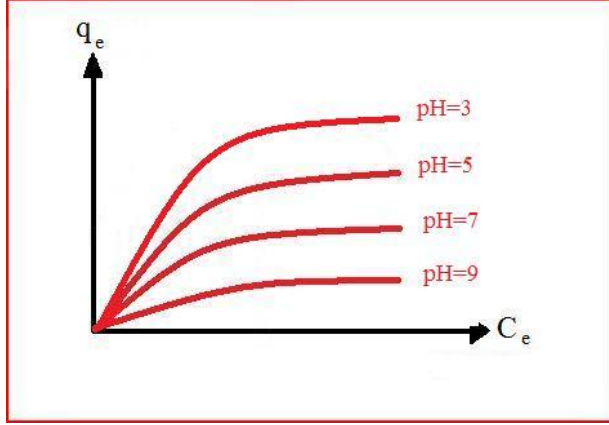
Adsorpsiyon işlemlerinde 4 ile 60 °C arasındaki sıcaklık değışimleri adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon hızını değıştirdiğı saptanmıştır. Adsorpsiyon işlemi ekzotermiktir. Bundan dolayı ısı artışına paralel olarak adsorpsiyon hızı artar. Aynı zamanda aynı sistem içinde adsorpsiyon kapasitesi düşer. Ancak 300 °C ve üzeri sıcaklıklarda genellikle adsorbanın yapısında meydana gelen bozunmalar sonucu adsorpsiyon sıcaklıkla artmaz ve hatta azalabilir. [31, 36, 37].



Şekil 2.20: Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi [36]

2.5.1.2. Ortamın pH Değeri

Polar olmayan bir maddenin üzerine asit ve bazların adsorpsiyonu pH'a bağlıdır. H^+ ve OH^- iyonları kuvvetle adsorbe olurlar. Bu durum çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu etkiler. Endüstriyel açıdan önemli kirleticilerin adsorpsiyonu genel olarak ortamın pH'ının artması ile azalır.



Şekil 2.21: Adsorpsiyona pH Etkisi [36]

Şekil 2.21’ de görüldüğü gibi adsorban negatif yüklü olduğu için adsorplanan pozitif yüklü olmalıdır. Bu nedenle pH düştükçe adsorpsiyon genellikle artar [36].

2.5.1.3. Çalkalama Hızı

Çalkalama hızı arttıkça adsorplanan ve adsorban moleküllerinin çarpışma olasılığı artacağından dolayı adsorpsiyon hızı artar [36].

2.5.1.4. Çalkalama Süresi (Temas Süresi)

Çalkalama süresi arttıkça adsorplanan ve adsorban moleküllerinin çarpışma süresi artacağından dolayı adsorpsiyon artar ve bir süre sonra dengeye ulaşır [36].

2.5.1.5. Çözeltinin Derişimi

Adsorpsiyon çözeltiler için derişimle artar. Bu artış, adsorban üzerinde denge derişimine ulaşana dek devam eder. Adsorban doygunluğa ulaştığında çözeltinin derişiminin artması adsorplanan madde miktarını etkilemez [31].

2.5.1.6. Adsorbanın ve Adsorbatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

1. Adsorbanın Yüzey Alanı: Yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon da artar.
2. Adsorbanın Gözenek Yapısı: Gözenek yapısı çok olan adsorbanların yüzey alanı da büyük olduğundan adsorpsiyonu arttıran bir faktördür.
3. Adsorbanın Yüzey Özellikleri
4. Adsorbanın Tanecik Yapısı: Tanecik yapısı küçük olanların yüzey alanı büyük olacağından adsorpsiyon daha fazla olacaktır.
5. Adsorbanın İyonlarına Ayrılma Eğilimi
6. Adsorbanın Polaritesi

7. Başlangıç Adsorban Konsantrasyonu: Adsorpsiyon hızı çözünen adsorpsiyon konsantrasyonu ile orantılıdır [38].

2.5.2. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon mekanizması üç basamakta gerçekleşir:

1. Adsorbatın, çözeltiliden adsorban yüzeyine kütle transferi ya da film difüzyonu: Durgun ya da laminar akışlı akışkanın içindeki taneciklerin tek başına yaptıkları öteleme hareketidir. Hareket tek yönde gerçekleşir ve hareket esnasında diğer taneciklerle olan çarpışmalar yön değişimine neden olur. Hareketin yönü yüksek derişimden düşük derişime doğrudur.
2. Adsorbatın, adsorbanın gözenekleri içinde tanecik içi difüzyonu ya da geçişi: Tanecik içindeki difüzyon, gözenekli yapıya sahip olan katının gözenekleri içinde gerçekleşir ve gözeneklerin şekli ile büyüklüğüne bağlıdır. Gözenek şekli, dağılımı ve büyüklüğüne bağlı olarak, taneciklerin birim zamanda aldığı yola difüzyon katsayısı denir. Hareketin yönü yüksek derişimden düşük derişime doğrudur.
3. Adsorbatın, adsorbanın iç kısmındaki bölgelere adsorpsiyonu: Adsorban içine difüzlenen moleküller, büyüklüklerine ve yapılarına göre adsorbanın gözenekleri içinde adsorplanırlar. Üçüncü basamak çok hızlıdır ve hız kontrol basamağıyla ilgilenmez [31].

2.5.3. Adsorpsiyon Kuvvetleri ve Enerjietiğı

Karbon aracılığı ile adsorpsiyon mekanizmasını açıklayıcı kavramlar şunlardır:

1. Yüzey Gerilim Kuvvetleri
2. Fiziksel Kuvvetler
3. Kimyasal Kuvvetler

Adsorpsiyon kuvvetleri üç çeşittir:

1. Yüzey Gerilim Kuvvetleri: Bir sıvının serbest yüzey enerjisinin minimum seviyeye düşürmek için kendi molekülleri arasında çekici kuvvetlere sahip olduğu bilinmektedir. Bu kuvvetler yüzey gerilimi olarak bilinir. Yüzey gerilim kuvvetleri sıvı içinde bir

maddenin dağılmasını önleyip onları yüzeye doğru iter. İşte bu kuvvetler adsorpsiyonu meydana getirmektedir.

2. Fiziksel kuvvetler : Dipol momentleri, kutuplaşma kuvvetleri, dispersif kuvvetler ya da kısa mesafeli itici etkileşimler olabilir. Adsorpsiyonun en önemli nedeni sıvı ile sıvı içindeki maddenin molekülleri arasında iyofobik kuvvetler veya sıvı içindeki moleküllerin adsorbe edecek fazın adsorbana duyacağı ilgidir. Bu özellikleri belirleyen parametre ise çözünürlüktür. Çözünürlüğü fazla olan maddeler zor, az olanlar ise kolay adsorbe olurlar.

3. Kimyasal Kuvvetler: Katı yüzey ve adsorbe atomlar arasında değerlik elektronlarının yeniden dağılmasından oluşan kuvvetlerdir. Adsorpsiyon oluştuğunda, adsorban ve adsorplanan arasında kısa menzilli (itici) ve uzun menzilli (çekici) kuvvetler dengeye gelmiştir. Bir molekül, doymamış yüzey yakınında üç hareket serbestliği derecesine sahiptir, adsorban yüzeyi üzerinde yüzey etkileşiminin sonucu olarak en az bir hareket serbestliği derecesini kaybeder. Belirli bir adsorplanan-adsorban sisteminde adsorpsiyon ısısı için kalorimetrik deneyler yapılabilir veya adsorpsiyon izotermeleri ve izobarları ölçülebilir [31, 39].

2.5.4. Adsorpsiyon Çeşitleri

2.5.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler Van der Waals çekim kuvvetleridir. Bu kuvvetler atomlardaki geçici (+) ve (-) yüklenmeler sonucu oluşan bir çekim gücüdür. Fiziksel adsorpsiyonların adsorpsiyon ısıları 35 kJ/mol' ün altındadır. Yani reaksiyon ısıları düşüktür. Fiziksel adsorpsiyon herhangi bir aktivasyon enerjisi gerektirmez, böylece düşük sıcaklıklarda bile, adsorpsiyon oranı çok yüksektir. Adsorpsiyon işlemleri tersinirdir [2, 39, 40]. Fiziksel adsorpsiyon işlemleri tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir.

2.5.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban molekülleri ile kimyasal reaksiyona neden olan adsorplanan madde yüzeyi arasında elektron değişimini ve paylaşımını içerir. Adsorban ve adsorplanan madde

arasında oluşan bağ aslında bir kimyasal bağ olup bu nedenle fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlüdür. Kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı 35 kJ/mol'un üzerindedir. Ancak kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisi gerektirir ve adsorplama kapasitesi düşüktür. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır ve tersinmezdir [40].

2.5.5. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu veya denge basıncı arasındaki ilişkiye adsorpsiyon izotermi denir. Çözeltide kalan derişim ile adsorplayıcının tuttuğu madde miktarı arasındaki bağıntılar bu izotermiyle açıklanabilir. Adsorpsiyon işlemleri için çok sayıda izoterminden sözü edilebilir. Fakat başlıca kullanılanlar üç tanedir [2, 38] :

1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi
2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi
3. BET Adsorpsiyon İzotermi

Çalışmamızda Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon izotermiğini deneysel sonuçlarımıza uygulayacağız.

2.5.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Yüzey kimyası çalışmasından ötürü 1932 yılında Nobel ödülü alan Amerikan bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1918 yılında kimyasal adsorpsiyon için bir denklem türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyona da uygulanabilen bu denkleme Langmuir Denklemi denir. Adsorpsiyon ve desoporsiyon hızları eşitlenerek bu denkleme kolaylıkla geçilebilmektedir. Bu denklem, adsorpsiyon yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu, her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapabileceğini, dolayısıyla meydana gelen tabakanın bir molekül kalınlığında olacağını kabul eder. Bunun yanısıra tüm adsorpsiyon alanları adsorban moleküllerine karşı eşit çekim uygular ve adsorbe olan molekül bitişigindeki molekülle etkileşimde olmaz. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanmaktadır. Yüzeye adsorbe olan adsorban miktarı ise sabit kalmaktadır. Bu izoterm homojen yüzeyli ve tam verimli adsorpsiyon işlemleri için uygulanmaktadır. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir. Adsorpsiyon hızı madde konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır [2, 35, 40]. Kabullerine dayanarak:

$$C_e / Q_e = (K_L / Q_0) + (C_e / Q_0) \quad (2.2)$$

Denklemleri ile ifade edilmiştir. Burada K_L ve Q_0 denge sabitlerini temsil eder. Q_e , dengede birim adsorban başına adsorbe olan madde miktarını, C_e denge konsantrasyonunu ifade eder.

2.5.5.2. *Freundlich Adsorpsiyon İzotermi*

Deneyssel sonuçlara dayanarak 1906 yılında Freundlich kendi adındaki bağıntıyı türetmiştir:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

K_f ve $1/n$ adsorpsiyon sabitlerini, Q_e dengede birim adsorban başına adsorbe olan madde miktarını, C_e denge konsantrasyonunu ifade eder.

Bu izoterme göre, denge anında sulu çözeltide kalan madde konsantrasyonu ile katı fazdaki madde konsantrasyonu arasında bir orantı bulunmaktadır [2, 35, 40].

2.5.6. **Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler**

Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında;

- İnsektisit, bakterisid ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara girmemesi için ileri arıtma yöntemi,
- Küçük miktarlarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- Deklerinasyon (klor giderme), amaçları için kullanılır [41].

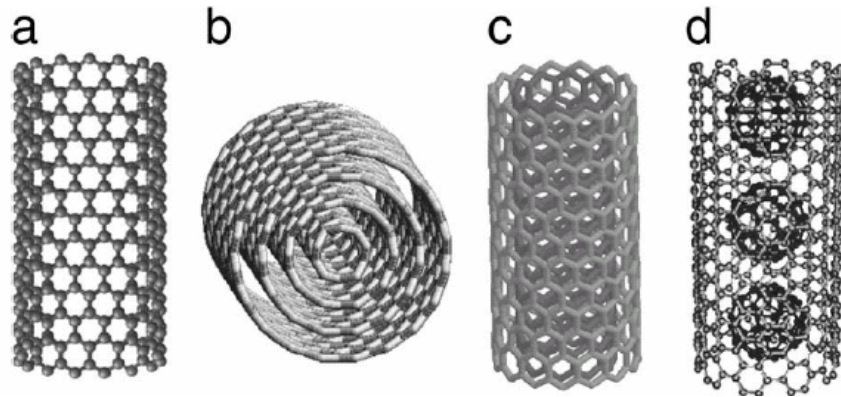
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KARBON NANOTÜPLERİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Karbon nanotüpler, grafitin silindir olarak sarılmasıdır. Bir karbon nanotüpün çapı nanometre düzeyindedir, uzunluğu ise 1 mikro metreden fazla olabilir. Nanotüpün çap büyüklüğü bugüne kadar geliştirilmiş en iyi yarı iletken aletten daha küçük boyuttadır [12].

Karbon nanotüpler, en güçlü fiberler olarak bilinmektedir. Tek bir nanotüp çelikten 1000 kat daha güçlüdür [42].

Karbon nanotüplerin yapısını anlamak için benzen halkalarından meydana gelen iki boyutlu bir grafitin yaprağının bir eksen etrafında döndürülerek silindir şeklinde katlanmasını göz önünde canlandırmak yardımcı olabilir. Yaprığın boyutlarına ve katlanma şekline bağlı olarak nanotüplerin çeşitleri oluşabilir [31].



Şekil 3.1: a) TDKNT b)ÇDKNT c)Çift Katmanlı Karbon Nanotüp d)Fulleren içeren TDKNT

Karbon nanotüpler çok duvarlı ve tek duvarlı olabildiği gibi açık veya kapalı uçlu da olabilirler.

3.1.1. Karbon Nanotüplerin Fiziksel Özellikleri

Karbon nanotüplerin keşfinden beri dünyadaki bir çok bilim adamı dikkatini bu nano boyuttaki metaryel üzerine yönlendirmiştir. Bunun nedeni olağanüstü yapısal, mekanik ve elektronik özelliklere sahip olmasıdır. Elektronik alanında başarılı uygulamalar gösteren karbon nanotüpler, taramalı mikroskoplar, kompozit metaryeller gibi geniş uygulama alanına sahip olmuştur [43].

Karbon nanotüpler mekanik olarak sağlamdır ve kovalent bağ yaparlar. İletken ve elektrik alanına duyarlıdır. Polar bağlara sahip olduklarından suda çözünmezler. TDKNT'ler tetrahidrofuran gibi organik çözücülerle kararlı çözeltiler oluşturabilirler. Yüzey alanı- hacim oranı yüksektir.

Karbon nanotüplerin fiziksel özelliklerini birkaç başlık altında incelemek mümkündür:

- Elektronik Özellikler
- Mekanik Özellikler
- Isısal Özellikler
- Optik Özellikler

3.1.1.1. Karbon Nanotüplerin Elektronik Özellikleri

Grafenin bal peteğini andıran atom düzleminin, nanometrik çapa ve mikrometrik yüksekliğe sahip silindir şeklinde sarılmış bir şekli olarak düşünülen karbon nanotüplerin kristal örgü yapısının ve elektronik özelliklerinin , grafenin kıvrılma yönüne bağlı olarak hiçbir katkı maddesi olmaksızın, geometrik parametrelerinin değiştirilmesiyle elektronik özelliklerinin de değiştirilebilir olduğu bilinmektedir .Grafen levhası yarımetaldır. Yani yarıiletken ve metalik karakter arasında özellikler göstermektedir. İletkenlik değerleri 1 Milyar Amper/m² olabilir. Bakırın iletkenlik değeri ise 1 Milyon Amper/ m² 'dir. Enerji dağıtım bağıntıları elde edilen akıral nanotüplerin koltuk ya da zikzak olmasına göre metalik ya da yarıiletken özellik

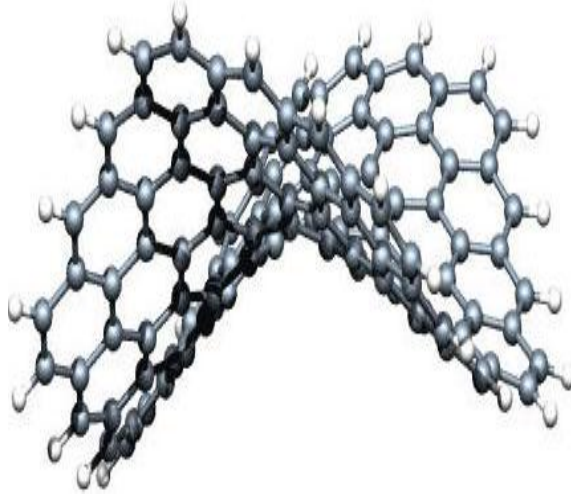
göstermesi nanotüpün sadece geometrik yapısını yani kiral vektörün (n,m) katsayıları değiştirilerek elektronik özelliklerinin değiştiğini ispatlamaktadır. (n,m) nanotüpünde n ve m 3' ün katı ise nanotüp iletkenidir. Diğer durumlarda ise yarıiletkenidir. Bu yüzden koltuk KNT'ler metaliktir. Karbon nanotüpler bu özellikleriyle birçok elektronik uygulamada önemli bir yer tutmaktadır [14, 31].

3.1.1.2. Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri

Grafit tabakasındaki karbonların sahip olduğu kimyasal bağlar çok kuvvetlidir. Karbon nanotüpler bu nedenle çelikten çok daha sağlamdır. Bu nedenle bileşiklerin güçlendirilmesinde kullanılmaktadır. Gelecekte karbon nanotüplerin bu yapısal özelliklerinden dolayı köprü halatlarında çelik yerine kullanılması planlanmaktadır.

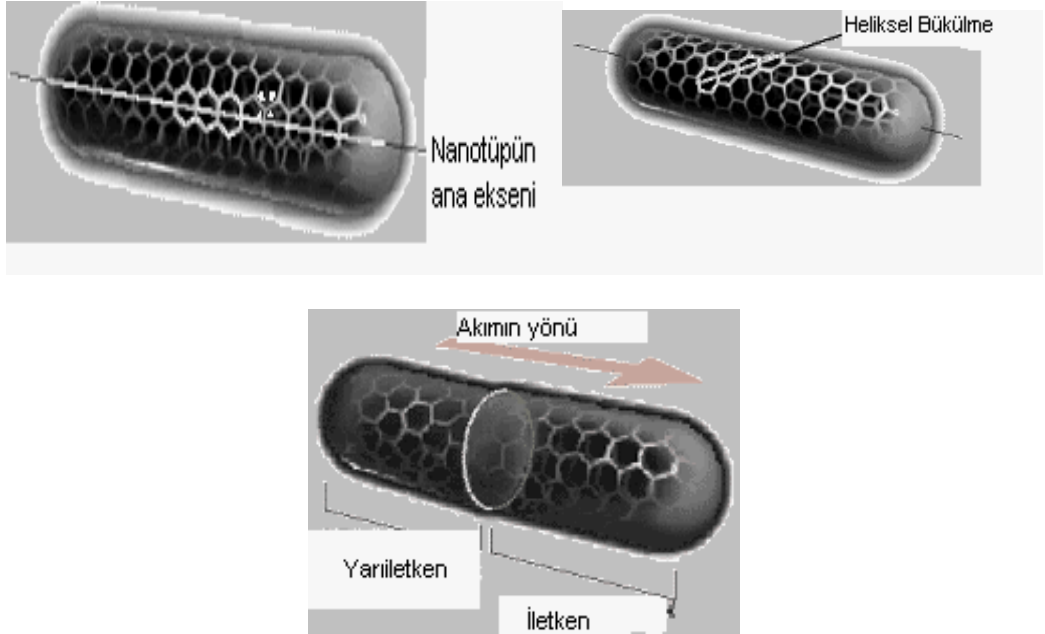
Mekanik özellikleri Young modülü, esneklik sabitleri Poisson oranına bakıldığında ortaya konabilmektedir. Bu parametreler esnek yapıdaki bozulma, germe zoru, eğilme bükülme mekanizmasını açıklamaktadır.

Yapılan çalışmalara göre tek duvarlı karbon nanotüplerin Young modülü yaklaşık 1 TPa değere sahiptir. Atomik Kuvvet Mikroskobu ölçümlerine göre, bu yüksek modüle rağmen kırılmadan bükülme özelliğini gösterebilmektedir. Küçük çaplara sahip tek duvarlı karbon nanotüpler kırılmadan %30 kadar uzatılabilmektedir ve kırılma baskısının değeri 55 GPa olarak saptanmıştır. Maksimum çekme mukavemetine sahiptir ve çelik ile kıyaslandığında 100 kat yüksektir. Yoğunluğu ise çeliğin 1/6' sı kadardır. ÇDKNT' lerde yapılan gerilme kuvveti testlerinde en dıştaki tabaka kırılırken iç tabakalar sağlam kalmaktadır. Bükme kuvveti etkisinde dış tabakalarda bükülme ve iç tabakalarda baskı ile ÇDKNT'ler bükülürler. Çapı 12 nm'den küçük olan tüpler için etkin elastik modülü 1 TPa olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte çap büyüdükçe



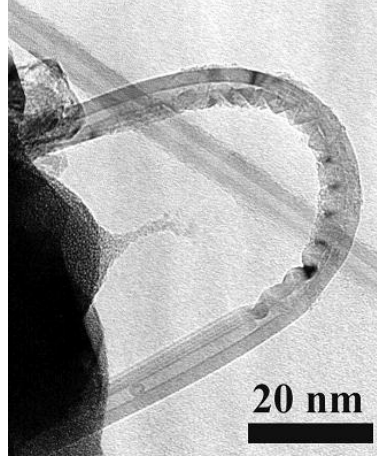
Şekil 3.2: Esnetilmiş bir grafen tabakası [44]

ÇDKNT'ler için bükülme modülü düşmüş 100 GPa değerine kadar gerilemiştir. Bükme metalik nanotüpü bükme açılarıyla şekillenen bant çubuklu yarı iletken bir hale dönüştürmek için bulunmuştur.



Şekil 3.3: Bükülme ile Yarıiletkenlikten İletkenliğe Geçişin Gösterilmesi [44]

Nanotüpler bükülüp halka haline getirilebilir. Sıkıştırıldıklarında tekrar eski haline dönerler. Bükülme ile elastik modül artar. Elmas kadar yüksek elastik modüle sahip olur. Aşırı sıkıştırıldıklarında bükülme kalıcı olur. Gerilme direncine bakıldığında en sert malzemelerdir. Sebebi karbon atomları arasındaki sp^2 bağıdır. Aşırı çekilmede ise plastik bozulma görülür.



Şekil 3.4: Bürk÷lm÷ş bir KNT Tem görüntüsü [44]

Bu kadar yüksek mekanik özelliklere rağmen ağırlıklarının çok düşük olması KNT'lerin iyi bir katkı maddesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir [31, 45, 46].

3.1.1.3. Karbon Nanotüplerin Isısal Özellikleri

Tüm nanotüplerin çok iyi ısı iletkeni oldukları düşünülmektedir. Nanotüplerin oda sıcaklığında 6000 W/ m.K ısı taşıması beklenir. En iyi ısı iletkenlerden bakır ile kıyaslanırsa bakırda bu değer 385 W/ m.K 'dır. Yüksek ısıl iletkenliğe sahip olmaları yüksek Young modüle sahip olmalarıyla ilişkilidir.

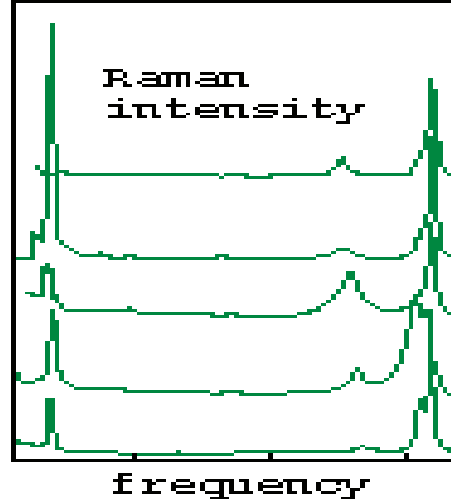
Vakum altında 1500 dereceye kadar kararlı halde durabilirler. Açık havada ise 750 dereceye kadar kararlılıklarını sürdürebilmektedir [31, 44].

3.1.1.4. Karbon Nanotüplerin Optik Özellikleri

Karbon nanotüplerin en ilginç tek boyutlu kuantum etkilerinden biri de elastik olmayan ışık saçılmaları içinde bir malzemeden kafes titreşimleri Raman spektrada görülür. Nanotüpler içindeki fononların tek boyutlu ışın ilişkilerini ilk olarak alan sarma metodunu kullanarak Los Angeles Calofornia State Üniversitesi' ndeki Radi Jishi ve sonra Ab-initio model tekniğini kullanarak Kentucky Üniversitesi'ndeki Ernest Richter ve meslektaşları tarafından hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar, nanotüp birim hücresi içinde büyük nanotüp miktarlarından kaynaklanan çok farklı titreşim yolları olduğunu göstermiştir. Genel olarak nanotüp çapı birim hücrenin boyutu arttıkça daha çok fonon yolu belirir. Bu yollardan yalnız birkaçı Raman dağılımı tarafından uyarılabilmektedir. Bu Raman aktif yolları sayısı her yolun frekans ve titreşim gücünün nanotüp çapına nasıl

bağlı olduğunu incelemeyi mümkün kılan nanotüp çapından bağımsızdır. Bazı yolların diğerlerinden farklı olarak nanotüp çapına yüksek derecede hassas olduğu bulunmuştur.

Kentucky grubu ve Delaware Wilmington' daki Dupont Araştırma Tesisleri'nde Brauce Chase birçok farklı lazer uyarılma enerjilerinde Raman Spectra'yı ölçmüştür.



Şekil 3.5: Raman Spektrasında Karbon Nanotüp Frekansının İncelenmesi [44]

Elektron durumlarının enerjileri nanotüp çapına bağlı olduğundan, lazer frekansında bir değişiklik farklı çapta karbon nanotüğü rezonansa getirir.

Raman spektra içerisinde kuantum etkilerini araştırmak TDKNT'lerin tek boyutlu elektronik ve fonon yapıya sahip olduğu fikrine güçlü bir bağlılık gerektirir. Yapılan gözlemlerle birlikte bu deneyler durumların elektronik yoğunluğunun tek boyutlu sistemin tipik tekilliğine sahip olduğunun en net onayını sağlamıştır.

KNT'ler optik olabilirler ancak TDKNT'lerden kiral nanotüpler çok uzun iseler optiklikleri ortadan kalkar [44].

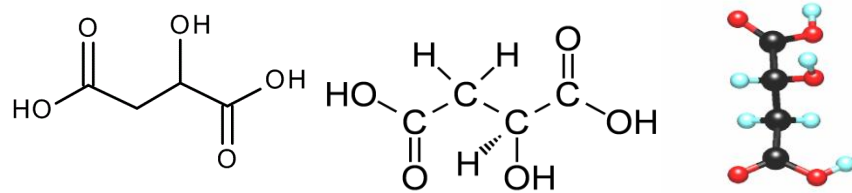
3.1.2. Karbon Nanotüplerin Kimyasal Özellikleri

Karbon malzemelerin kimyası, saf elementli diğer malzemelere nazaran olağanüstü davranışlar sergiler. Karbon nanotüpler kimyasal olarak inerttir. Fakat grafenden eğrilikleri nedeniyle daha reaktiftir.

Karbon nanotüpler kimyasal açıdan iki kısımda incelenmelidir. Uçlar, beş halkalı yapılarla yüksek eğrisellik geometrisi ile fulleren yapılara benzerler ve daha fazla reaktiftir. Gövde duvarları ise daha inerttir.

Karbon nanotüplerden tek duvarlı olan yapılar bir çok kullanımı için kimyasal modifikasyon uygulanmalıdır. Örneğin TDKNT'ler çizgisel polimerlerle sarılarak suda çözünür hale getirilebilirler. Benzer şekilde %1 oranında fenil grubu bağlanarak elektrik ısı iletkenlik katsayısı üçte birine düşürüleceği hesaplanmıştır. Karbon esaslı malzemelerin katalizör destek malzemesi olarak kullanılabilir. Asit- baz dayanıklılığı yüzey kimyası ve özelliklerinin kontrolü, geri dönüşümlerinin yakma ile sağlanabilmesi gibi özellikleri olduğu saptanmıştır. TDKNT'lerin metal koordinasyon bileşiklerine karşı olan reaktivliği vardır. KNT'nin ucu ve kusurlu noktalarındaki oksijenli işlevsel gruplarla yapılacak olan metal koordinasyon etkileşimleri, bu noktalardan nanotüpe metal kümecikleri ve nanotanecikleri tutturabilme olasılığını artırır [47].

3.2. MALİK ASİT



Şekil 3.6 : Malik Asit [48]

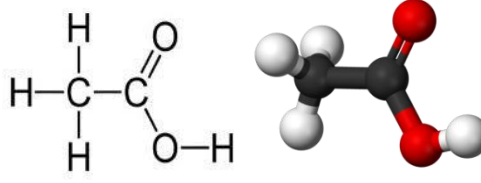
Tablo 3.1 : Malik asitin fizikokimyasal özellikleri [49]

Molekül Formülü	C ₄ H ₆ O ₅
Diğer Adlandırılması	Hidroksibütandioyik Asit
Molekül Ağırlığı	134,08 g/mol
Erime Noktası	101-104 °C
Kaynama Noktası(760 mmHg)	Bozunur
Çözünürlüğü	558 g/l (20 °C)
Yoğunluğu (20 °C)	1.60 g/cm ³
Asitlik (pKa)	3,46

Malik asit; dikarboksilik hidroksi asittir ve bir tür meyve asiti olup; birçok meyve ve sebzede doğal olarak bulunan organik bir bileşiktir. Malik asit, bir çok olgunlaşmamış meyvede bulunan bir meyve asitidir ve elma, malik asitin en zengin kaynaklarından biridir. Hücre metabolizmasının en önemli bileşenlerinden biridir. Elma ve kiraz gibi sulu meyveleri ısırdığınızda hissettiğiniz hoş ve ferahlatıcı tat malik asit sayesinde. Bu asitin birçok içecek ve şekerlemelerde kullanılabilen, diğer tatlandırıcılar ve çeşniler ile harmanlanmasını sağlayan akıcı ve kalıcı bir ekşimsi aroması vardır.

En yaygın kullanım alanı, meyve lezzetli karbonatlı içecekler ve şuruplar olup elma, üzüm ve diğer meyve sularına rengi stabilize etmek amacıyla katılmaktadır. Meyve suları konsantrelerine asitliği düzenleyici olarak malik asit katılması içeceğin doğal lezzetini artırmakta, askorbik asitle sinerjistik etki oluşturarak ve bakır ve demirle stabil kompleksler oluşturarak oksidasyonu önlemektedir. Alkolsüz içeceklerde, konserve meyve ve sebzelerde, meyve sularında, şekerlemelerde, ciklette ve jelatinli tatlılarda kullanıldığı gibi, ilaç boya ve metal sanayilerinde de yaygın kullanıma sahiptir.

3.3. ASETİK ASİT



Şekil 3.7: Asetik Asit [50]

Tablo 3.2 : Asetik asidin fizikokimyasal özellikleri [49]

Molekül Formülü	CH ₃ COOH
Diğer Adlandırılması	Metankarboksilik asit, Asetil hidroksit,
Molekül Ağırlığı	60,05 g/mol
Erime Noktası	16,7 °C
Kaynama Noktası (760 mmHg)	118,1°C
Çözünürlüğü	Her oranda
Yoğunluğu (20 °C)	1,049 g/cm ³
Asitlik (pKa)	4,76

Sirke asidi olarak bilinen asetik asit etanoik asit olarak da adlandırılır. Karboksilli asit ailesinin 2 karbonlu üyesi olan organik bir asittir. Asetik asit adı Latince *acetum*, “sirke” sözcüğünden türemiştir. Bu asit sirkeye ekşi tadını ve keskin kokusunu verir [51].

Asetik asitin kullanım alanı sanayide büyük önem taşır. Vinil asetat üretiminde kullanılır. Bundan elde edilen polivinil asetat tutkal olarak kullanılır. Çözücü olarak da asetik asit kullanılabilir. PET plastiklerinin üretiminde kullanılan tereftalik asit üretiminde kullanılan çözücü asetik asittir. Gıda sanayisinde tampon özelliğinden dolayı E260 adıyla katkı maddesi olarak kullanılır [2].

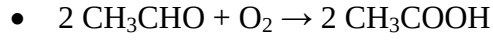
Asetik asit, sanayide hem biyolojik hem de sentetik yolla üretilmektedir. Biyolojik yolla yapılan üretim, dünya üretiminin %10'luk kısmını oluşturmakla birlikte bu üretim

tarzı sirke üretimi açısından büyük önem taşır. Bunun sebebi, dünyaki bir çok gıda safiyet yasasının gıda sektöründe kullanılan sirkenin biyolojik kaynaklı olmasını şart koşmasıdır [51].

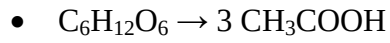
Asetik asit üretiminin %75'i metanol karbonizasyonu yöntemiyle gerçekleştirilmekte, geri kalan üretim ise diğer alternatif metotlarla yapılmaktadır. Metanol karbonizasyonu [51] :



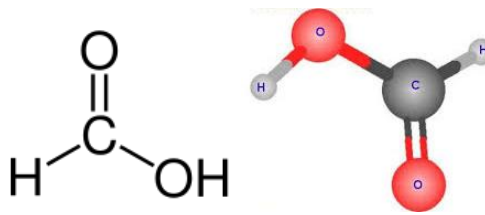
Diğer üretim yöntemlerinden biri asetaldehit oksidasyon prosesidir:



Bir diğer yöntem ise fermantasyon prosesidir ve *Clostridium* bakterisinden şekerden doğrudan üretilir :



3.4. FORMİK ASİT



Şekil 3.8: Formik Asit [52]

Tablo 3.3: Formik asitin fizikokimyasal özellikleri [49]

Molekül Formülü	HCOOH
Diğer Adlandırılması	Metanoik asit
Molekül Ağırlığı	46,03 g/mol
Erime Noktası	-9 °C
Kaynama Noktası (760 mmHg)	107 °C
Çözünürlüğü (20 °C)	Her oranda
Yoğunluğu (20 °C)	1,2 g/cm ³
Asitlik (pKa)	3,75

Formik asit karbonil karbonuna alkil grubunun bağlanması ile bilinen en basit karboksilli asittir. Karınca asidi olarak da bilinir. Karıncalar saldırı veya savunma amacıyla bu asidi kullanırlar ve ilk olarak karıncanın damıtılmasıyla elde edilmiştir.

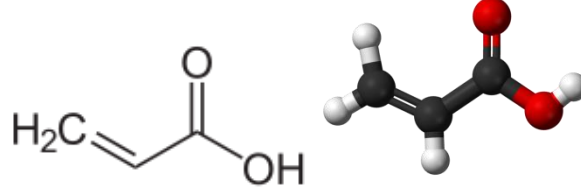
Formik asit su ve bir çok polar organik çözücü ile çözünebilmekte, hidrokarbonlarda da bir dereceye kadar çözülebilmektedir. Hidrokarbonlarda ve gaz halindeyken, bireysel molekül yapı yerine hidrojen-bağlı monomer çiftinden oluşur. Hidrojen-bağ eğilimi nedeniyle, gaz halindeki formik asit ideal gaz kanunlarına aykırı yapıdadır. Katı formik asit (iki polimorf), etkin bir sonsuz ağ şeklinde hidrojen-bağlı formik asit moleküllerinden oluşur. Bu nispeten karışık olan yapı, su (%22.4) ile kaynama noktası düşük azeotrop oluşturur ve sıvı formik asit aşırı-soğutucu eğilimi gösterir .

Deri ile temas ettiğinde yakar. 160°C'ye kadar ısıtıldığında, karbondioksit ve hidrojene ayrışır. Odun katranında ve ısırgan otunda, karıncalarda, terde, idrarda ve et suyunda serbest olarak bulunur.

Formik asit hidrojen yakıt pili kaynağı olarak kullanılabilir. Gıdalarda mikrobiyolojik bozunmayı önlemek için katkı maddesi olarak kullanılır. Anti-bakteriyel ve koruyucu özelliğinden dolayı başta gıda, ilaç, tekstil ve deri olmak üzere pek çok endüstride kullanım alanı bulunmaktadır. Boyama, ağartma, temizleme gibi işlemlerde sıklıkla

kullanılan formik asit endüstride pek çok kimyasal maddenin üretiminde ara madde olarak kullanılmaktadır [53, 54].

3.5. AKRİLİK ASİT



Şekil 3.9: Akrilik asit [55]

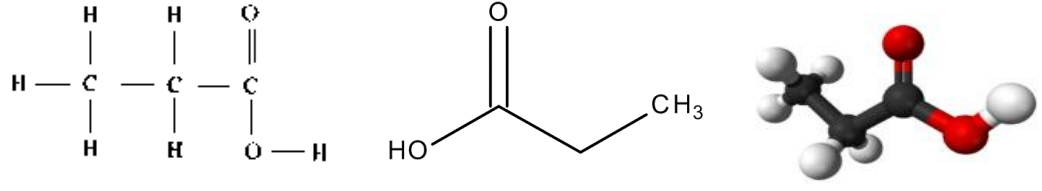
Tablo 3.4: Akrilik asitin fizikokimyasal özellikleri [49]

Molekül Formülü	C ₃ H ₄ O ₂
Diğer Adlandırılması	Akreloik asit
Molekül Ağırlığı	72,06 g/mol
Erime Noktası	13 °C
Kaynama Noktası (760 mmHg)	141 °C
Çözünürlüğü (25 °C)	1000 mg/l
Yoğunluğu (20 °C)	1,05 g/cm ³
Asitlik (pKa)	4,26

Akrilik asit, su ve bir çok organik çözücü ile karışabilir. Işığa ve metallere maruz bırakıldığında polimerleşebilir. Bu nedenle ticari olarak satılan akrilik asitlere polimerleşme inhibitörü eklenir.

Kolay polimerleşmesi ve hidrofilik özelliğinden dolayı tekstil malzemelerinin modifiye edilmesinde, plastiklerde, kâğıt imalatında, dış cephe boyalarında, zemin cilalarında, zemin ve duvar kaplamalarında, otomobil, araç-gereç ve mobilya verniklemede, eczacılıkta kontrollü ilaç salım sistemlerinde kullanım alanı oldukça geniştir [56].

3.6. PROPİYONİK ASİT



Şekil 3.10: Propiyonik Asit [49, 57]

Tablo 3.5: Propiyonik asitin fizikokimyasal özellikleri [49]

Molekül Formülü	C ₃ H ₆ O ₂
Diğer Adlandırılması	Metil Asetik Asit
Molekül Ağırlığı	74,08 g/mol
Erime Noktası	-20 °C
Kaynama Noktası (760 mmHg)	140,7 °C
Çözünürlüğü	Suda her oranda
Yoğunluğu (20 °C)	0,99 g/cm ³
Asitlik (pKa)	4,87

Propiyonik asit keskin kokulu, korozif bir sıvıdır. Renksiz ve yağlıdır. Alkol, koliform ve eterler içinde çözünür, su ile karışabilir. Düşük toksisiteye sahiptir. Doğada süt, süt ürünleri, yağ ve peynirde bulunur. Şarap, dağ çamı yağında esterleri halinde bulunur.

Çinde düşük fiyatı sayesinde yaygın kullanılan gıda koruyucularından biridir. Propiyonik esterlerinin hoş kokulu olmaları nedeniyle parfüm ve yapay aroma üretiminde kullanılırlar. Ayrıca gıda, ziraat, plastik, kauçuk, boya, poliester, fotoğrafçılık, optik. Deri, elektrik yalıtımı gibi kullanım alanı çok geniştir. Fermantasyonla elde edilen propiyonik asit gıda sanayide kullanılmaktadır [58].

3.7. KULLANILAN ADSORBANLAR

Denemelerde kullanılan ÇDKNT(çok duvarlı karbon nanotüp) SİGMA-ALDRICH firmasından temin edilmiş olup dış çapı 10-15 nm, iç çapı 2-6 nm, uzunluğu 0,1-10 µm, spesifik yüzey alanı 240 m² /g, yoğunluğu 103 kg/m³, tür.

4. BULGULAR

Bu bölümde bazı karboksilli asitlerin Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler (ÇDKNT) ile adsorpsiyon denemelerinin sonuçları sunulmuştur. Karboksilli asit olarak propiyonik asit, malik asit, akrilik asit, asetik asit ve formik asit kullanılmıştır.

Asit denemelerinde öncelikle asitlerin zamanla adsorpsiyon bağıntıları incelenip dengeye gelme süreleri belirlenmiştir. Daha sonra farklı başlangıç asit konsantrasyonları ve farklı sıcaklıkların adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu denemelerde ise önceden bulunmuş olan dengeye gelme süreleri göz önüne alınmıştır.

4.1. ADSORPSİYON DENEMELERİ

Denemelerde Merck markalı karboksilli asitler kullanılmış olup adsorpsiyon işlemi sonrasında çözelti 125 mm mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek karbon nanotüpler çözeltiden ayrılmıştır. Daha sonra süzüntüdeki çözelti Merck markalı NaOH ile titre edilip birim adsorbent başına adsorbe olan miktar “Q” hesaplanmıştır :

$$\bullet \quad Q = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (4.1)$$

Q (mg/g) : Birim adsorbent başına adsorpsiyon miktarı

C_0 (mg/L): Başlangıç asit konsantrasyonu

C_e (mg/L): Dengedeki asit konsantrasyonu

V (L) : Adsorpsiyon çözeltisi hacmi

m (g) : Adsorban miktarı

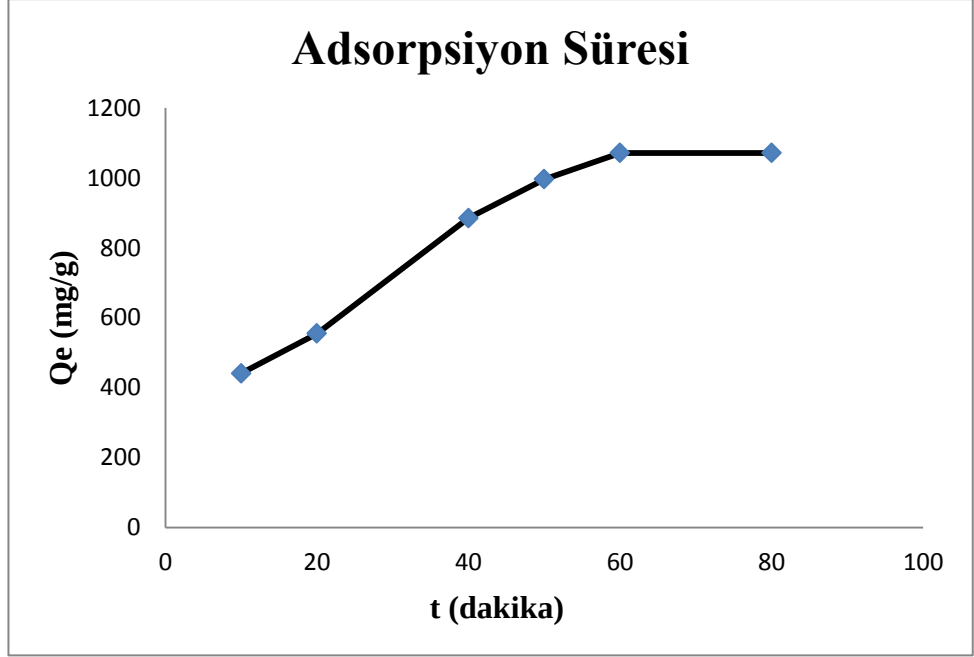
4.1.1. Malik Asit Denemeleri

4.1.1.1. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi

Bu çalışmada 3 mL %10' luk malik asitle 0,01 g karbon nanotüpün adsorpsiyon denemesi yapılmıştır. Öncelikle %10' luk malik asit çözeltisi hazırlanıp, ardından 0,01 gram karbon nanotüp üzerine ilave edilerek karıştırıcıda bekletilmiştir. Daha sonra 10 dakikalık aralıklarla örnekler süzülerek su fazındaki asit konsantrasyonları titrasyon yapılarak kontrol edilmiştir. Sistemin dengeye gelme süresi bu şekilde belirlenmiştir.

Tablo 4.1: Malik asitin, karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Zaman (dakika)	Denge Kons. (Ce) (g/L)	Adsorbe olan asit miktarı (Q) (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
0,84	10,08	112,09	0,01	10	110,62	441	1,31
0,84	10,08	112,09	0,01	20	110,24	555	1,65
0,84	10,08	112,09	0,01	40	109,14	885	2,63
0,84	10,08	112,09	0,01	50	108,77	996	2,92
0,84	10,08	112,09	0,01	60	108,52	1071	3,18
0,84	10,08	112,09	0,01	80	108,52	1071	3,18



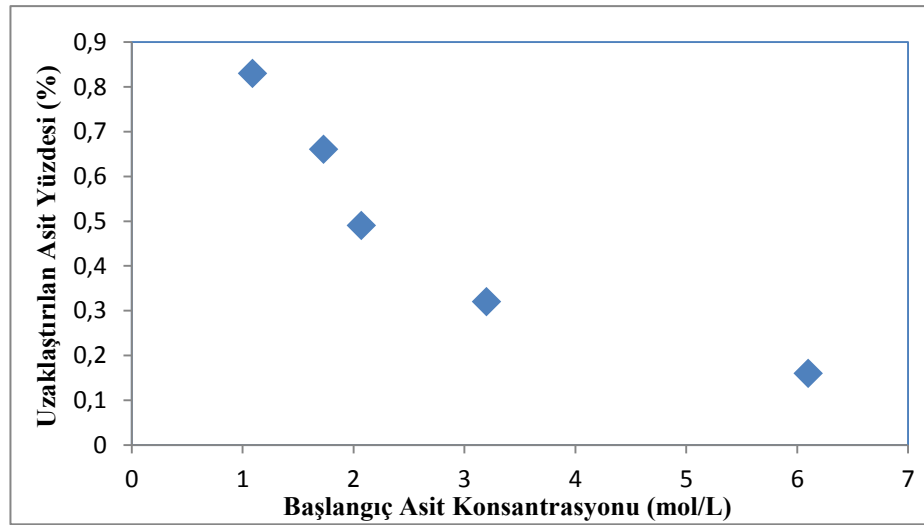
Şekil 4.1: Malik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi

4.1.1.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada malik asidin %2 , %4, %6, %8, %10'luk çözeltileri hazırlanıp 0,01 g çok duvarlı karbon nanotüp ile 25 °C'de adsorpsiyon etkinliği gözlenmiştir. Çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdıyla süzülerek sulu faz NaOH ile titre edilerek analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.2: Başlangıç asit konsantrasyonunun malik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Denge Kons. (Ce) (g/L)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık (°C)
0,16	2,17	22,18	0,01	20,82	6,10	25
0,32	4,09	42,82	0,01	41,55	2,54	25
0,49	6,18	65,87	0,01	64,50	2,07	25
0,66	8,18	89,09	0,01	87,55	1,73	25
0,83	10,07	111,97	0,01	110,74	1,09	25

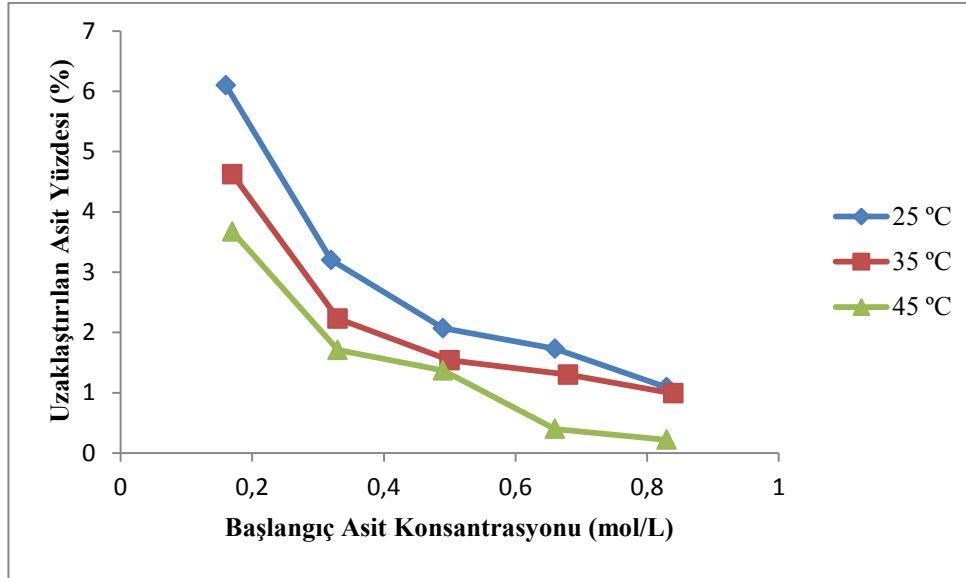
**Şekil 4.2:** Başlangıç asit konsantrasyonunun malik asit adsorpsiyonuna etkisi

4.1.1.3. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada malik asidin beş farklı konsantrasyonda ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C’ de 0,01 gram karbon nanotüp ile adsorpsiyon etkinliği denenmiş ve mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek sulu faz NaOH ile titre edilerek sonuçlar tablo 4.3’ te verilmiştir.

Tablo 4.3: Sıcaklık değişiminin malik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Denge Kons(Ce) (g/L)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık °C
0,16	2,17	22,18	0,01	20,82	6,10	25
0,32	4,09	42,82	0,01	41,55	2,54	25
0,49	6,18	65,87	0,01	64,50	2,07	25
0,66	8,18	89,09	0,01	87,55	1,73	25
0,83	10,07	111,97	0,01	110,74	1,09	25
0,17	2,2	22,49	0,01	21,45	4,62	35
0,33	4,18	43,62	0,01	42,64	2,23	35
0,50	6,23	66,43	0,01	65,41	1,54	35
0,68	8,33	90,86	0,01	89,68	1,30	35
0,84	10,07	111,98	0,01	110,86	0,99	35
0,17	2,23	22,81	0,01	21,97	3,67	45
0,33	4,27	44,60	0,01	43,84	1,71	45
0,49	6,20	66,09	0,01	65,19	1,37	45
0,66	8,18	89,09	0,01	88,73	0,40	45
0,83	10,01	111,23	0,01	110,99	0,22	45



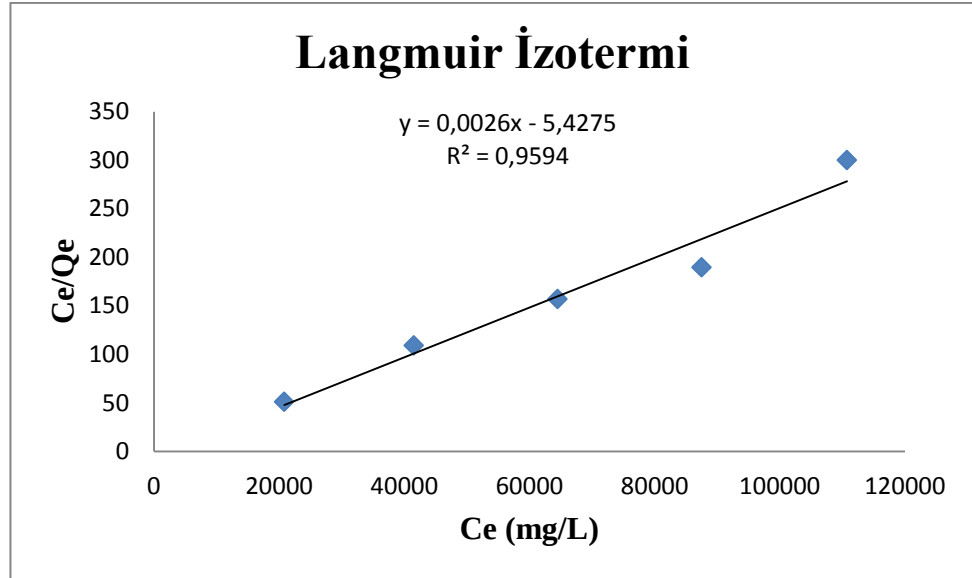
Şekil 4.3 : Sıcaklık değişiminin malik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

4.1.1.4. Malik Asitin Langmuir İzoterminde İncelenmesi

Tablo 4.4: Malik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi verileri

Başlangıç Asit Kons. (mg/L)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)	C _e /Q _e (g/L)
22180	20820	408	51
42820	41550	381	109
65870	64500	411	157
89090	87550	462	190
111970	110740	369	300

$$\text{Langmuir İzotermi : } C_e / Q_e = K_L / Q_0 + C_e / Q_0 \quad (4.2)$$



Şekil 4.4: Malik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Langmuir izotermi

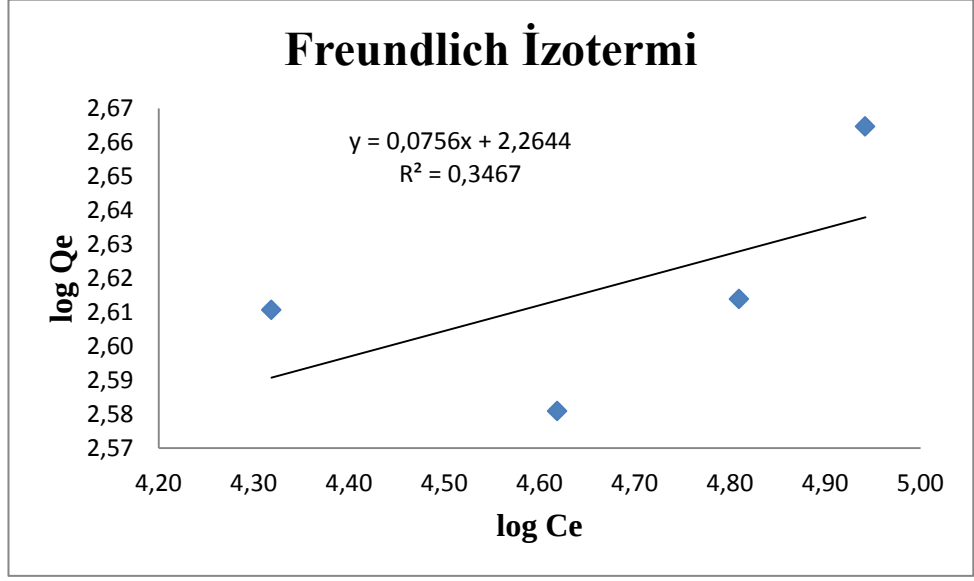
4.1.1.5. Malik Asitin Freundlich İzoterminde İncelenmesi

Tablo 4.5 : Malik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm verileri

C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	$\log Q_e$	$\log C_e$
20820	408	4,32	2,61
41450	381	4,61	2,58
64500	411	4,80	2,61
87550	462	4,94	2,66
110740	369	5,04	2,56

Freundlich İzotermi: $\log K_f + 1/n \log C_e$

(4.3)



Şekil 4.5: Malik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Freundlich izotermi

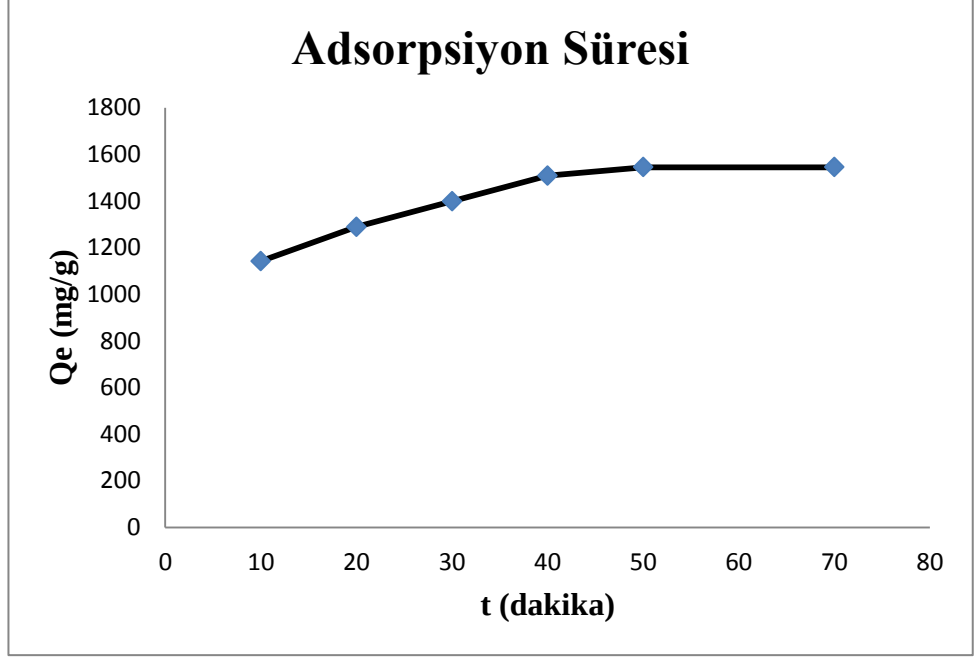
4.1.2. Asetik Asit Denemeleri

4.1.2.1. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi

Bu çalışmada 3 mL %10' luk asetik asitle 0,01 g karbon nanotüpün adsorpsiyon denemesi yapılmıştır. Öncelikle %10' luk asetik asit çözeltisi hazırlanıp, ardından 0,01 gram karbon nanotüp üzerine ilave edilerek karıştırıcıda bekletilmiştir. Daha sonra 10 dakikalık aralıklarla örnekler süzülerek su fazındaki asit konsantrasyonları titrasyon yapılarak kontrol edilmiştir. Sistemin dengeye gelme süresi bu şekilde belirlenmiştir.

Tablo 4.6: Asetik asitin, karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Zaman (dakika)	Denge Kons. (Ce) (g/L)	Adsorbe olan asetik miktarı (Q) (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
0,82	9,91	110	0,01	10	106,19	1141	3,46
0,82	9,91	110	0,01	20	105,71	1289	3,90
0,82	9,91	110	0,01	30	105,34	1399	4,24
0,82	9,91	110	0,01	40	104,97	1509	4,57
0,82	9,91	110	0,01	50	104,85	1546	4,68
0,82	9,91	110	0,01	70	104,85	1546	4,68



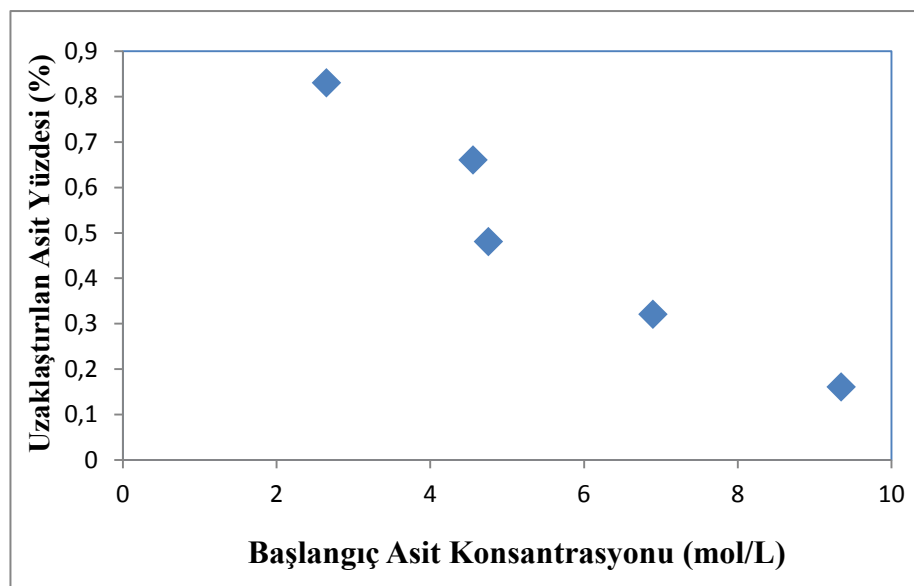
Şekil 4.6: Asetik asitin karbon nanotüple adsorpsiyonunun zamanla değişimi

4.1.2.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonunu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada asetik asitin %2 , %4, %6, %8, %10'luk çözeltileri hazırlanıp 0,01 g çok duvarlı karbon nanotüp ile 25 °C'de adsorpsiyon etkinliği gözlenmiştir. Çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdıyla süzülerek sulu faz NaOH ile titre edilerek analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 4.7' de verilmiştir.

Tablo 4.7: Başlangıç asit konsantrasyonunun asetik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Denge Kons. (Ce) (g/L)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık (°C)
0,16	2,07	21,14	0,01	19,16	9,36	25
0,32	4,07	42,43	0,01	39,50	6,90	25
0,48	6,02	64,06	0,01	61,01	4,76	25
0,66	8,09	88,02	0,01	84,01	4,56	25
0,83	10,03	111,48	0,01	108,53	2,65	25

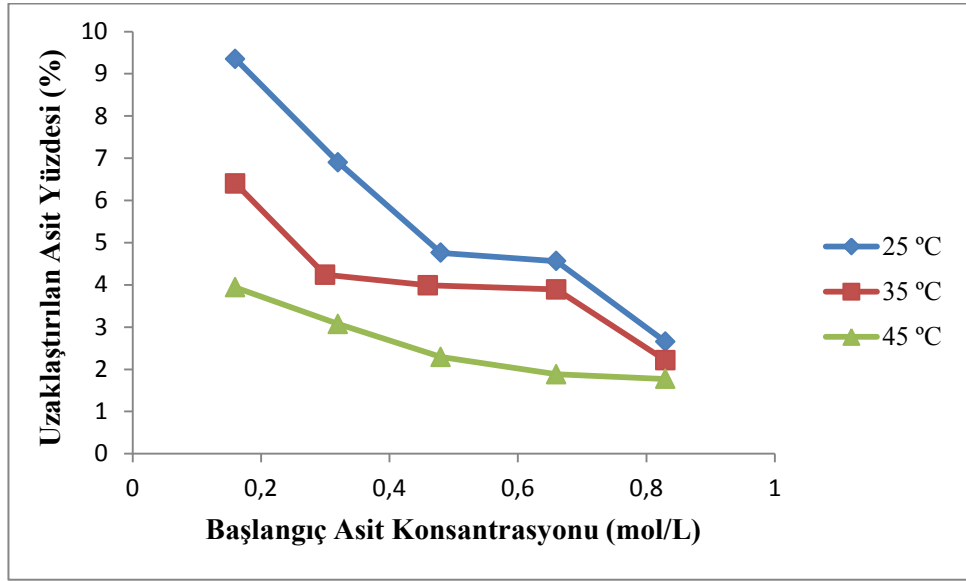
**Şekil 4.7:** Başlangıç asit konsantrasyonunun asetik asit adsorpsiyonuna etkisi

4.1.2.3. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada asetik asitin beş farklı konsantrasyonda ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C’ de 0,01 gram karbon nanotüp ile adsorpsiyon etkinliği denenmiş ve mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek sulu faz NaOH ile titre edilerek sonuçlar tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8: Sıcaklık değişiminin asetik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Denge Kons(Ce) (g/L)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık (°C)
0,16	2,17	22,18	0,01	20,82	6,10	25
0,32	4,09	42,82	0,01	41,55	2,54	25
0,49	6,18	65,87	0,01	64,50	2,07	25
0,66	8,18	89,09	0,01	87,55	1,73	25
0,83	10,07	111,97	0,01	110,74	1,09	25
0,17	2,2	22,49	0,01	21,45	4,62	35
0,33	4,18	43,62	0,01	42,64	2,23	35
0,50	6,23	66,43	0,01	65,41	1,54	35
0,68	8,33	90,86	0,01	89,68	1,30	35
0,84	10,07	111,98	0,01	110,86	0,99	35
0,17	2,23	22,81	0,01	21,97	3,67	45
0,33	4,27	44,60	0,01	43,84	1,71	45
0,49	6,20	66,09	0,01	65,19	1,37	45
0,66	8,18	89,09	0,01	88,73	0,40	45
0,83	10,01	111,23	0,01	110,99	0,22	45

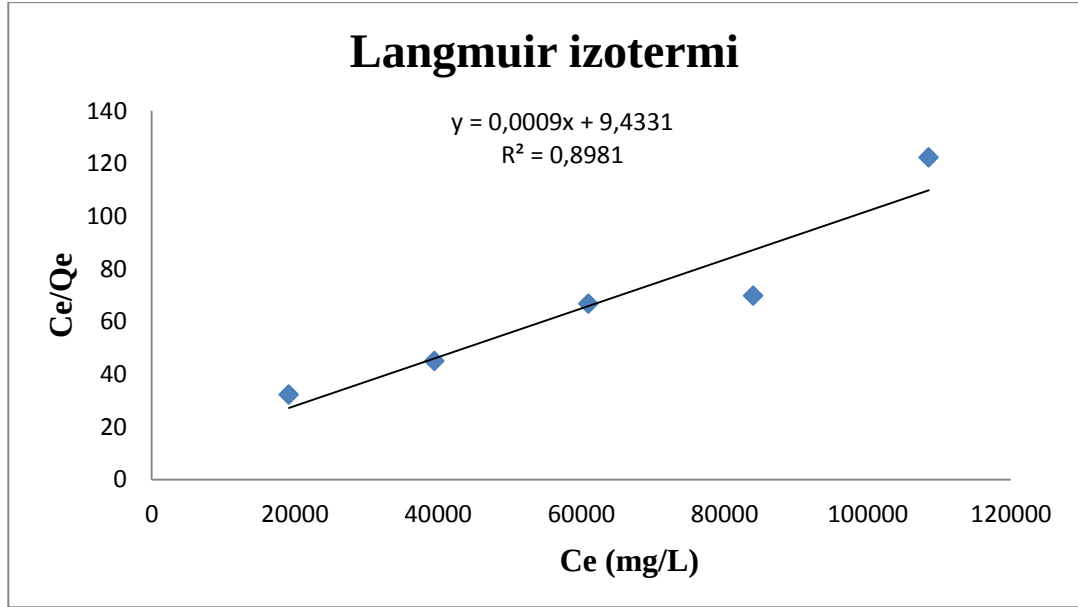


Şekil 4.8: Sıcaklık değişiminin asetik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

4.1.2.4. Asetik Asitin Langmuir İzoterminde İncelenmesi

Tablo 4.9: Asetik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi verileri

Başlangıç Asit Kons. (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)
21138	19160	593	32
42429	39501	878	45
64056	61008	914	67
88021	84010	1203	70
111482	108525	887	122

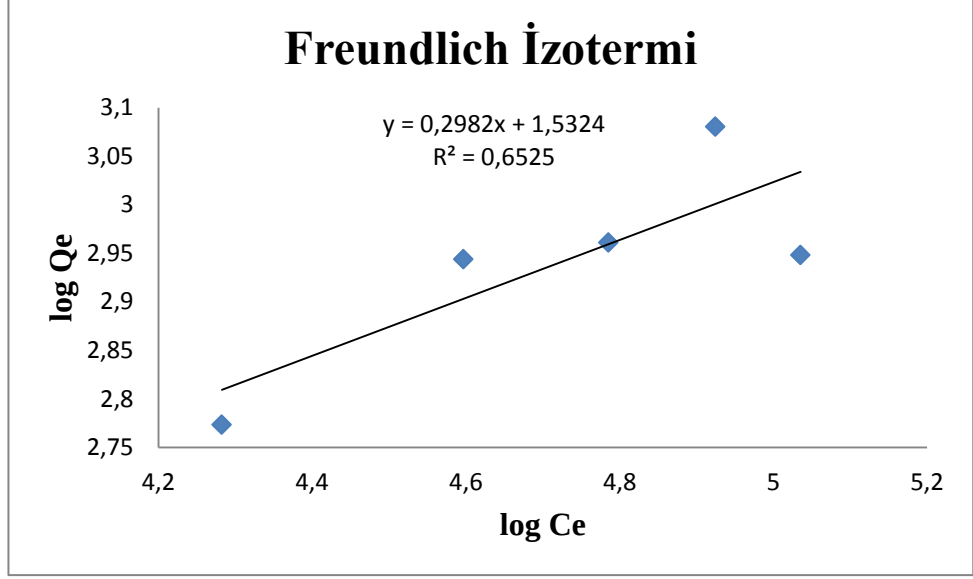


Şekil 4.9: Asetik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Langmuir izotermi

4.1.2.5. Asetik Asitin Freundlich İzoterminde İncelenmesi

Tablo 4.10 : Asetik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm verileri

Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	log Qe	log Ce
19160	593	2,77	4,28
30501	878	2,94	4,60
61008	914	2,96	4,79
84010	1203	3,08	4,92
108525	887	2,95	5,04



Şekil 4.10: Asetik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Freundlich izotermi

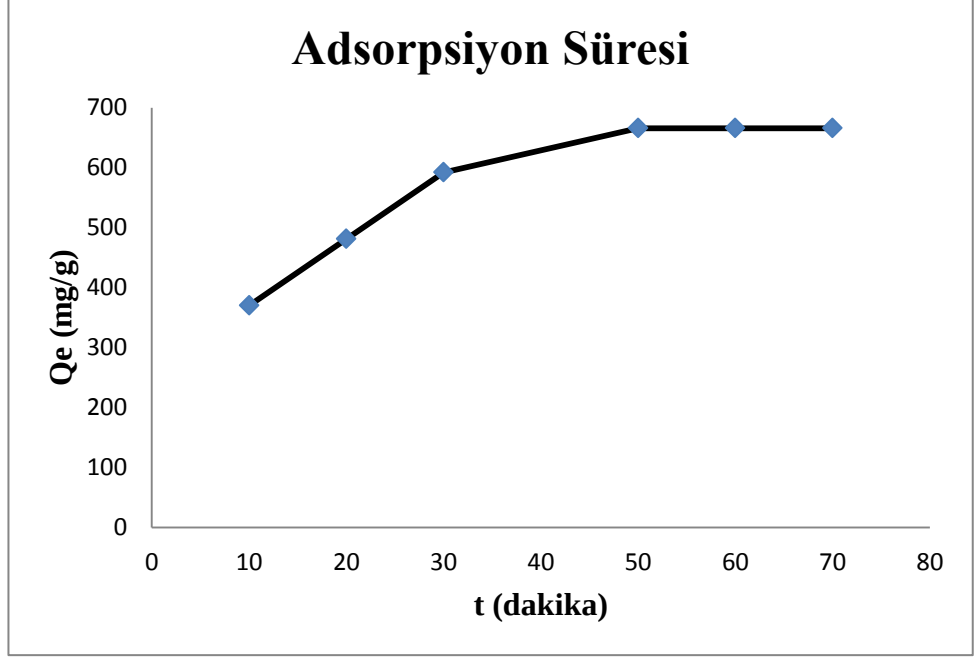
4.1.3. Formik Asit Denemeleri

4.1.3.1. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi

Bu çalışmada 3 mL %10' luk formik asitle 0,01 g karbon nanotüpün adsorpsiyon denemesi yapılmıştır. Öncelikle %10' luk formik asit çözeltisi hazırlanıp, ardından 0,01 gram karbon nanotüp üzerine ilave edilerek karıştırıcıda bekletilmiştir. Daha sonra 10 dakikalık aralıklarla örnekler süzülerek su fazındaki asit konsantrasyonları titrasyon yapılarak kontrol edilmiştir. Sistemin dengeye gelme süresi bu şekilde belirlenmiştir.

Tablo 4.11: Formik asitin, karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Zaman (dakika)	Denge Kons. (Ce) (g/L)	Adsorbe olan asit miktarı (Q) (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
0,83	10,06	111,85	0,01	10	110,62	370	1,10
0,83	10,06	111,85	0,01	20	110,25	481	1,43
0,83	10,06	111,85	0,01	30	109,88	592	1,77
0,83	10,06	111,85	0,01	50	109,63	666	1,99
0,83	10,06	111,85	0,01	60	109,63	666	1,99
0,83	10,06	111,85	0,01	70	109,63	666	1,99



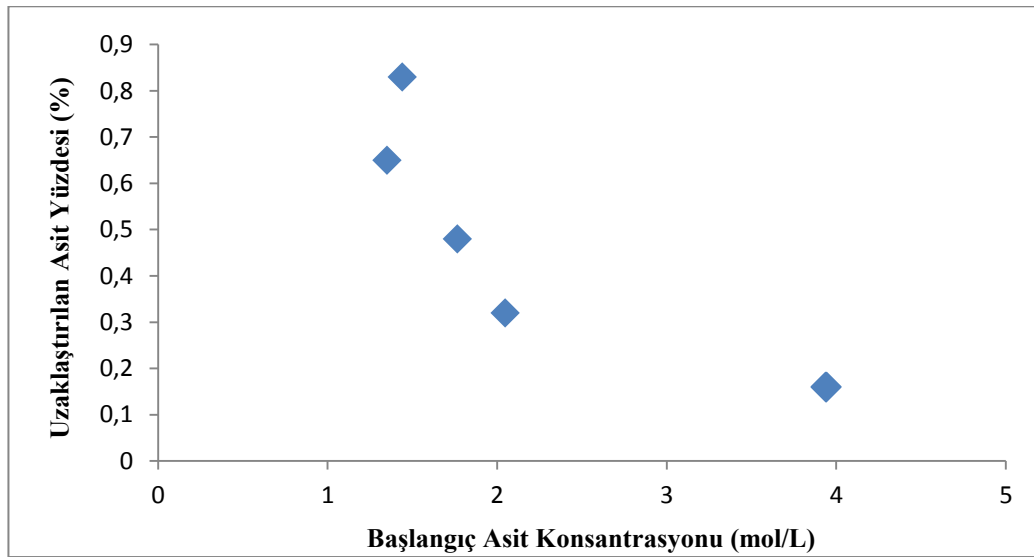
Şekil 4.11: Formik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi

4.1.3.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonunu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada formik asitin %2 , %4, %6, %8, %10'luk çözeltileri hazırlanıp 0,01 g çok duvarlı karbon nanotüp ile 25 °C'de adsorpsiyon etkinliği gözlenmiştir. Çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdıyla süzülerek sulu faz NaOH ile titre edilerek analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 4.12' de verilmiştir.

Tablo 4.12: Başlangıç asit konsantrasyonunun formik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Denge Kons(Ce) (g/L)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık (°C)
0,16	2,07	21,14	0,01	20,30	3,94	25
0,32	4,07	42,43	0,01	41,56	2,04	25
0,48	6,02	64,06	0,01	62,93	1,77	25
0,65	8,02	87,19	0,01	86,01	1,35	25
0,83	10,01	111,23	0,01	109,63	1,44	25

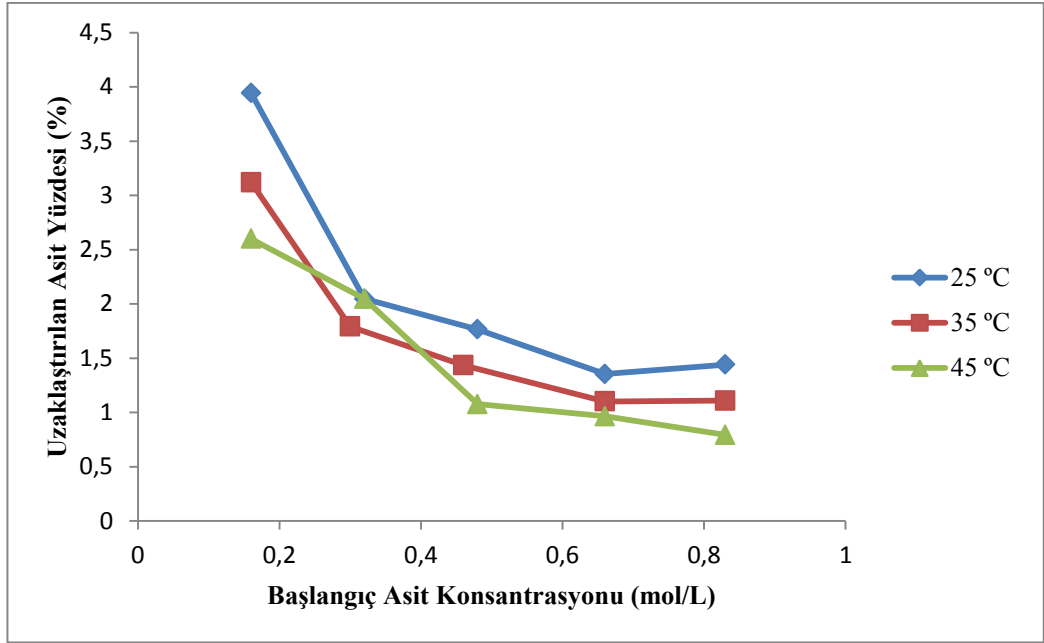
**Şekil 4.12 :** Başlangıç asit konsantrasyonunun formik asit adsorpsiyonuna etkisi

4.1.3.3. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada formik asidin beş farklı konsantrasyonda ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C’ de 0,01 gram karbon nanotüp ile adsorpsiyon etkinliği denenmiş ve mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek sulu faz NaOH ile titre edilerek sonuçlar tablo 4.13’ te verilmiştir.

Tablo 4.13: Sıcaklık değişiminin formik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Denge Kons(Ce) (g/L)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık °C
0,16	2,07	21,14	0,01	20,30	3,94	25
0,32	4,07	42,43	0,01	41,56	2,05	25
0,48	6,02	64,06	0,01	62,93	1,77	25
0,65	8,02	87,19	0,01	86,01	1,35	25
0,83	10,01	111,23	0,01	109,63	1,44	25
0,15	1,96	19,99	0,01	19,37	3,12	35
0,32	4,07	42,43	0,01	41,67	1,79	35
0,47	5,92	62,93	0,01	62,02	1,44	35
0,64	7,87	85,42	0,01	84,48	1,10	35
0,83	10,01	111,23	0,01	110,00	1,11	35
0,15	1,96	19,99	0,01	19,47	2,60	45
0,32	4,07	42,43	0,01	41,56	2,05	45
0,47	5,92	62,93	0,01	62,25	1,08	45
0,64	7,87	85,42	0,01	84,60	0,96	45
0,81	9,76	108,16	0,01	107,30	0,79	45

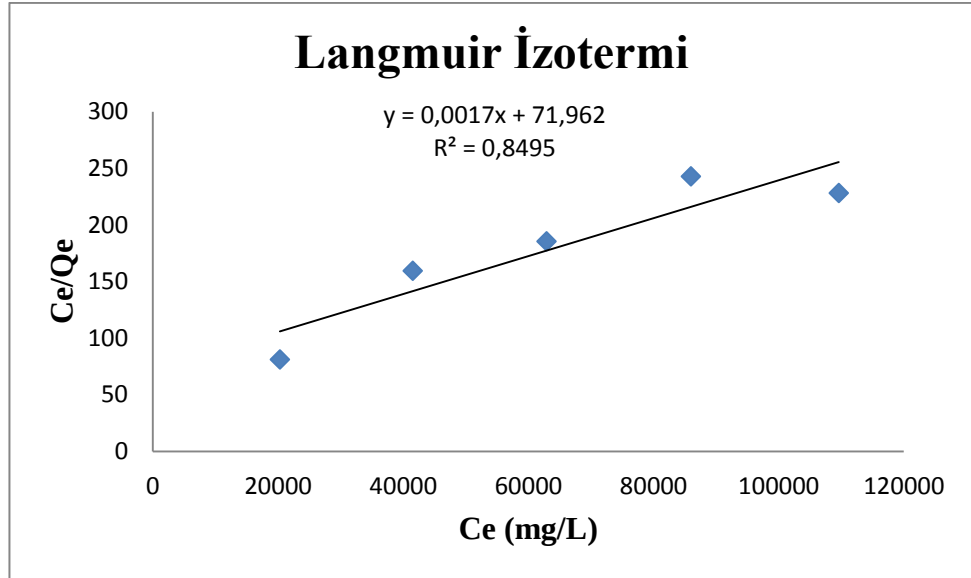


Şekil 4.13 : Sıcaklık değişiminin formik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

4.1.3.4. Formik Asitin Langmuir İzotermine İncelenmesi

Tablo 4.14: Formik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi verileri

Başlangıç Asit Kons. (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)
21138	20304	250	81
42427	41558	261	159
64056	62925	339	185
87193	86012	354	242
111235	109632	481	228

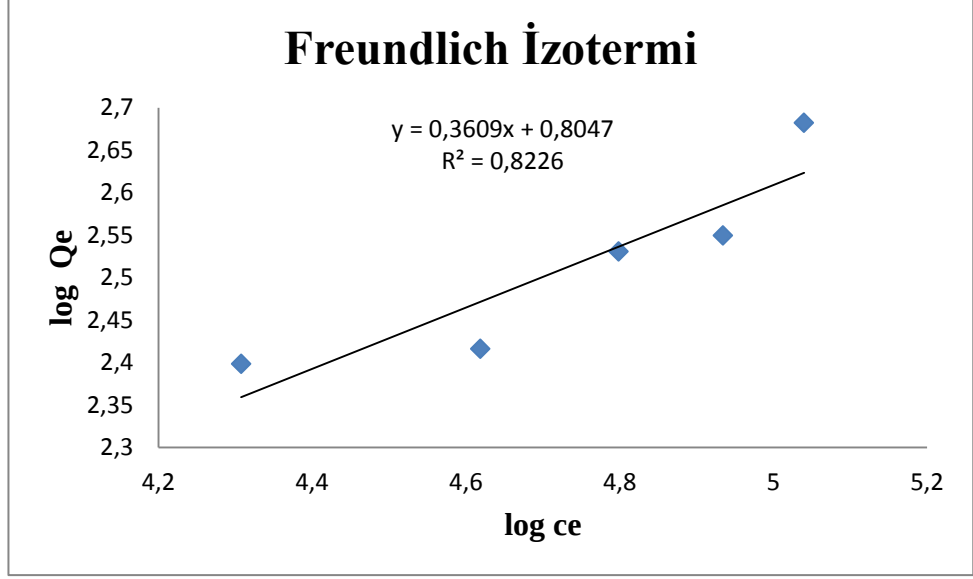


Şekil 4.14: Formik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Langmuir izotermi

4.1.3.5. Formik Asitin Freundlich İzoterminde İncelenmesi

Tablo 4.15 : Formik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm verileri

C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	$\log Q_e$	$\log C_e$
20304	250	2,40	4,31
41558	261	2,42	4,62
62925	332	2,53	4,80
86012	354	2,55	4,93
109632	481	2,68	5,04



Şekil 4.15: Formik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Freundlich izotermi

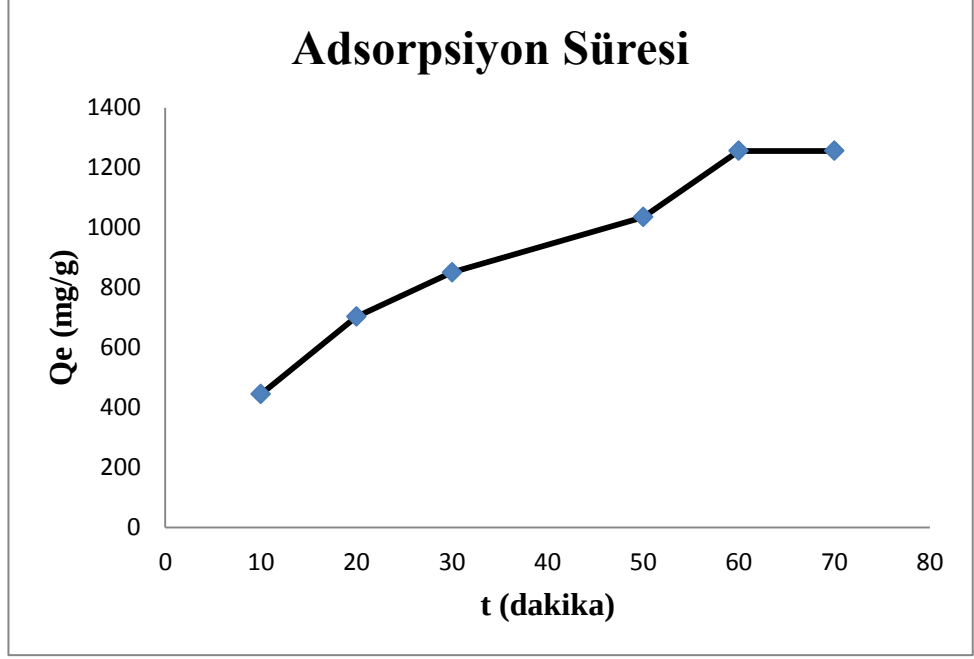
4.1.4. Akrilik Asit Denemeleri

4.1.4.1. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi

Bu çalışmada 3 mL %10' luk akrilik asitle 0,01 g karbon nanotüpün adsorpsiyon denemesi yapılmıştır. Öncelikle %10' luk malik asit çözeltisi hazırlanıp, ardından 0,01 gram karbon nanotüp üzerine ilave edilerek karıştırıcıda bekletilmiştir. Daha sonra 10 dakikalık aralıklarla örnekler süzülerek su fazındaki asit konsantrasyonları titrasyon yapılarak kontrol edilmiştir. Sistemin dengeye gelme süresi bu şekilde belirlenmiştir.

Tablo 4.16: Akrilik asitin, karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Zaman (dakika)	Denge Kons. (Ce) (g/L)	Adsorbe olan asit miktarı (Q) (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
0,83	10,05	111,77	0,01	10	110,25	445	1,33
0,83	10,05	111,77	0,01	20	109,39	703	2,10
0,83	10,05	111,77	0,01	30	108,89	851	2,54
0,83	10,05	111,77	0,01	50	108,28	1035	3,09
0,83	10,05	111,77	0,01	60	107,54	1256	3,75
0,83	10,05	111,77	0,01	70	107,54	1256	3,75



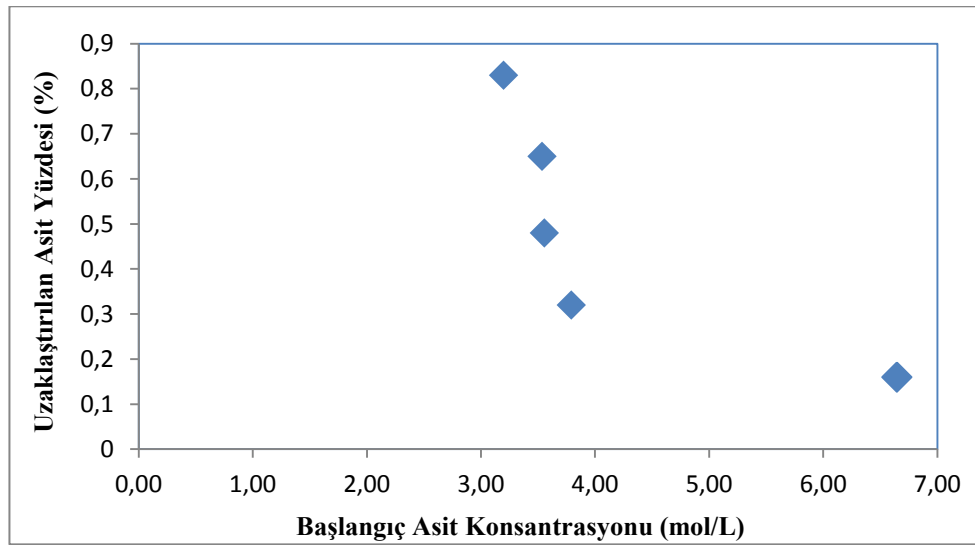
Şekil 4.16: Akrilik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi

4.1.4.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonunu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada akrilik asidin %2 , %4, %6, %8, %10'luk çözeltileri hazırlanıp 0,01 g çok duvarlı karbon nanotüp ile 25 °C'de adsorpsiyon etkinliği gözlenmiştir. Çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdıyla süzülerek sulu faz NaOH ile titre edilerek analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 4.17' de verilmiştir.

Tablo 4.17: Başlangıç asit konsantrasyonunun akrilik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Denge Kons(Ce) (g/L)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık (°C)
0,16	2,15	21,97	0,01	20,51	6,65	25
0,32	4,12	42,97	0,01	41,34	3,79	25
0,48	5,97	63,49	0,01	61,23	3,56	25
0,65	7,97	86,60	0,01	83,54	3,53	25
0,83	10,05	111,73	0,01	108,16	3,20	25

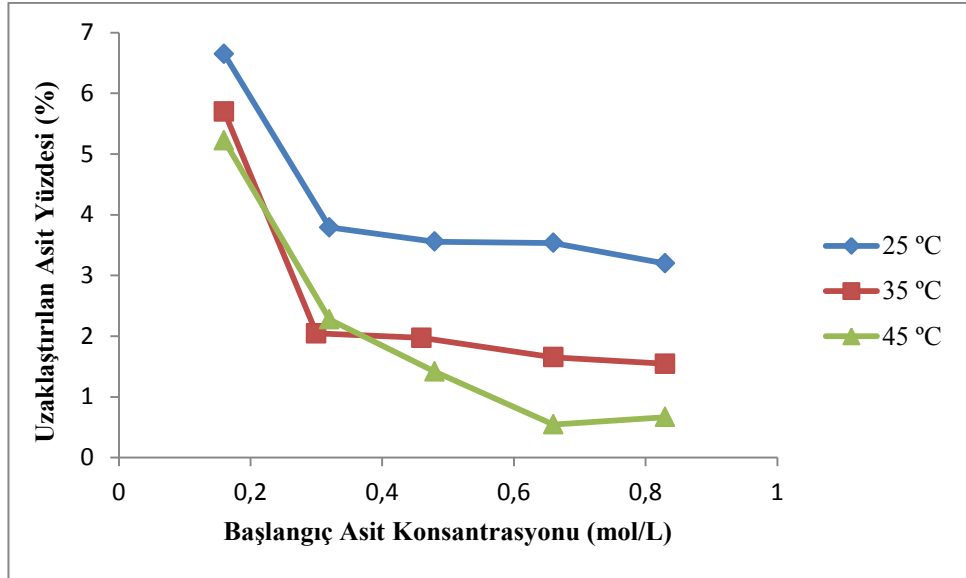
**Şekil 4.17 :** Başlangıç asit konsantrasyonunun akrilik asit adsorpsiyonuna etkisi

4.1.4.3. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada akrilik asitin beş farklı konsantrasyonda ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C’ de 0,01 gram karbon nanotüp ile adsorpsiyon etkinliği denenmiş ve mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek sulu faz NaOH ile titre edilerek sonuçlar tablo 4.18’ de verilmiştir.

Tablo 4.18: Sıcaklık değişiminin akrilik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Denge Kons(Ce) (g/L)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık (°C)
0,16	2,15	21,97	0,01	20,51	6,65	25
0,32	4,12	42,97	0,01	41,34	3,79	25
0,47	5,97	63,49	0,01	61,23	3,56	25
0,65	7,97	86,60	0,01	83,54	3,53	25
0,83	10,05	111,73	0,01	108,16	3,20	25
0,16	2,15	21,97	0,01	20,72	5,70	35
0,32	4,07	42,43	0,01	41,56	2,05	35
0,47	5,92	62,93	0,01	61,68	1,97	35
0,64	7,87	85,42	0,01	84,01	1,65	35
0,83	10,05	111,73	0,01	110,00	1,55	35
0,16	2,15	21,97	0,01	20,82	5,22	45
0,32	4,12	42,97	0,01	41,99	2,28	45
0,48	6,01	63,94	0,01	63,04	1,42	45
0,65	7,97	86,60	0,01	86,13	0,55	45
0,83	9,96	110,62	0,01	109,88	0,67	45

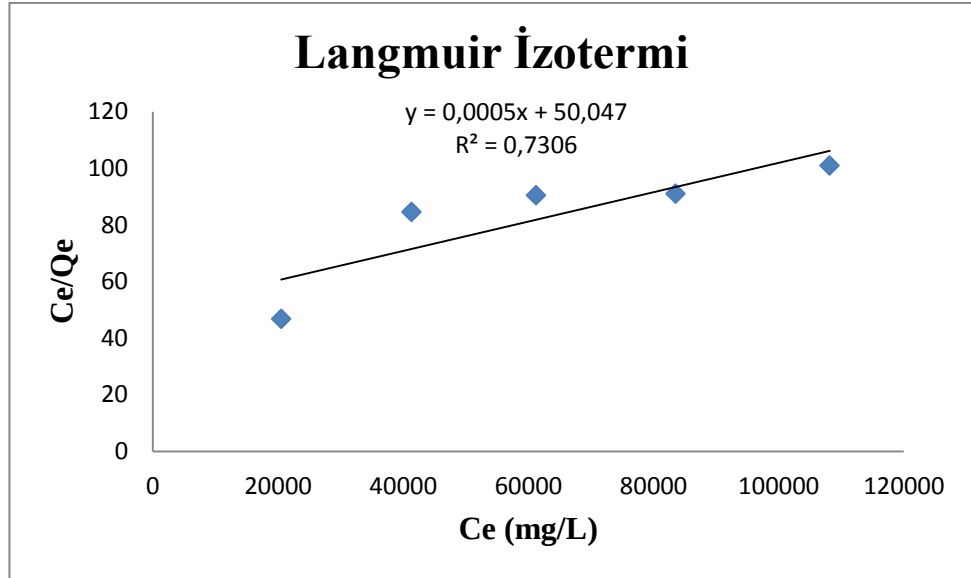


Şekil 4.18: Sıcaklık değişiminin akrilik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

4.1.4.4. Akrilik Asitin Langmuir İzoterminde İncelenmesi

Tablo 4.19: Akrilik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi verileri

Başlangıç Asit Kons. (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)
21972	20512	438	47
42970	41341	489	85
63490	61233	677	90
86602	83541	918	91
111729	108156	1072	101

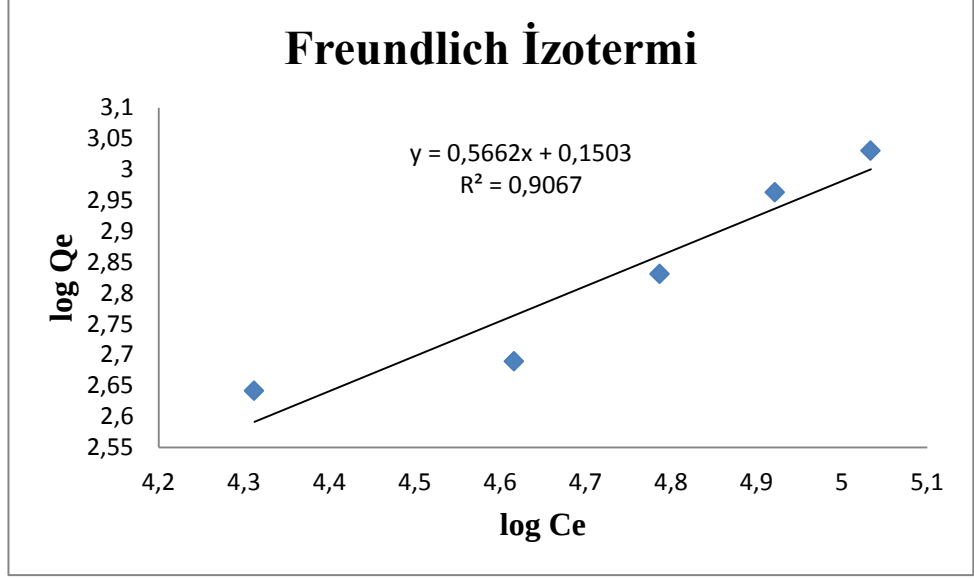


Şekil 4.19: Akrilik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Langmuir izotermi

4.1.4.5. Akrilik Asitin Freundlich İzoterminde İncelenmesi

Tablo 4.20 : Akrilik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm verileri

C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	$\log Q_e$	$\log C_e$
20512	438	2,64	4,31
41341	489	2,69	4,62
61233	677	2,83	4,79
83541	918	2,96	4,92
108156	1072	3,03	5,03



Şekil 4.20: Akrilik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Freundlich izotermi

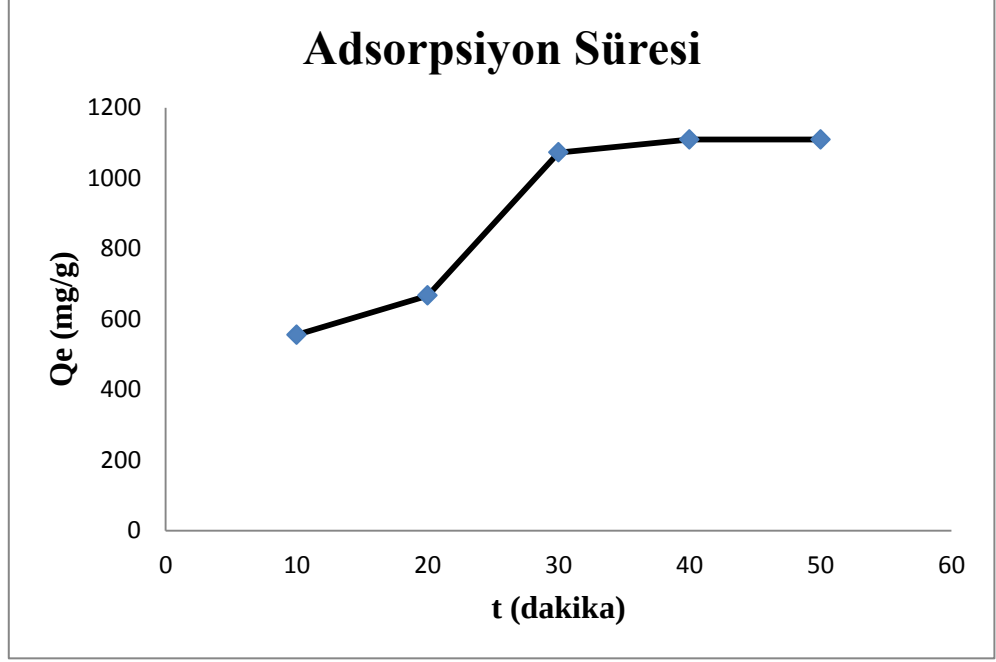
4.1.5. Propiyonik Asit Denemeleri

4.1.5.1. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi

Bu çalışmada 3 mL %10' luk propiyonik asitle 0,01 g karbon nanotüpün adsorpsiyon denemesi yapılmıştır. Öncelikle %10' luk propiyonik asit çözeltisi hazırlanıp, ardından 0,01 gram karbon nanotüp üzerine ilave edilerek karıştırıcıda bekletilmiştir. Daha sonra 10 dakikalık aralıklarla örnekler süzülerek su fazındaki asit konsantrasyonları titrasyon yapılarak kontrol edilmiştir. Sistemin dengeye gelme süresi bu şekilde belirlenmiştir.

Tablo 4.21: Propiyonik asitin, karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Zaman (dakika)	Denge Kons. (Ce) (g/L)	Adsorbe olan asit miktarı (Q) (mg/g)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)
0,84	10,01	112,34	0,01	10	110,49	556	1,65
0,84	10,01	112,34	0,01	20	110,12	667	1,98
0,84	10,01	112,34	0,01	30	108,77	1073	3,18
0,84	10,01	112,34	0,01	40	108,65	1110	3,29
0,84	10,01	112,34	0,01	50	108,65	1110	3,29



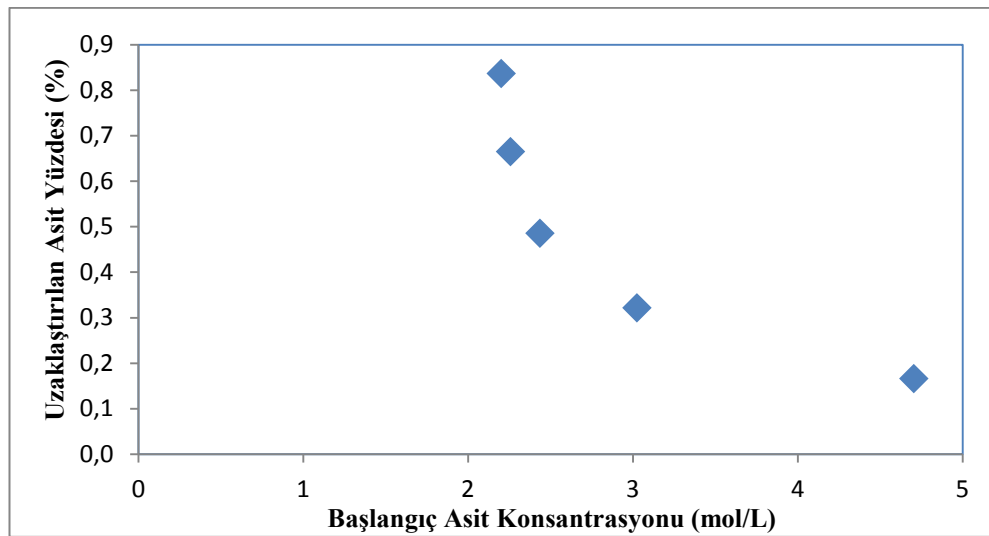
Şekil 4.21: Propiyonik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi

4.1.5.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonunu Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada propiyonik asidin %2 , %4, %6, %8, %10'luk çözeltileri hazırlanıp 0,01 g çok duvarlı karbon nanotüp ile 25 °C'de adsorpsiyon etkinliği gözlenmiştir. Çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdıyla süzülerek sulu faz NaOH ile titre edilerek analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 4.22' de verilmiştir.

Tablo 4.22: Başlangıç asit konsantrasyonunun propiyonik asit adsorpsiyonu üzerine etkisi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Denge Kons. (Ce) (g/L)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık (°C)
0,16	2,17	22,18	0,01	21,14	4,71	25
0,32	4,13	43,08	0,01	41,78	3,03	25
0,49	6,11	65,08	0,01	63,49	2,44	25
0,66	8,18	89,09	0,01	87,07	2,26	25
0,84	10,08	112,10	0,01	109,63	2,20	25

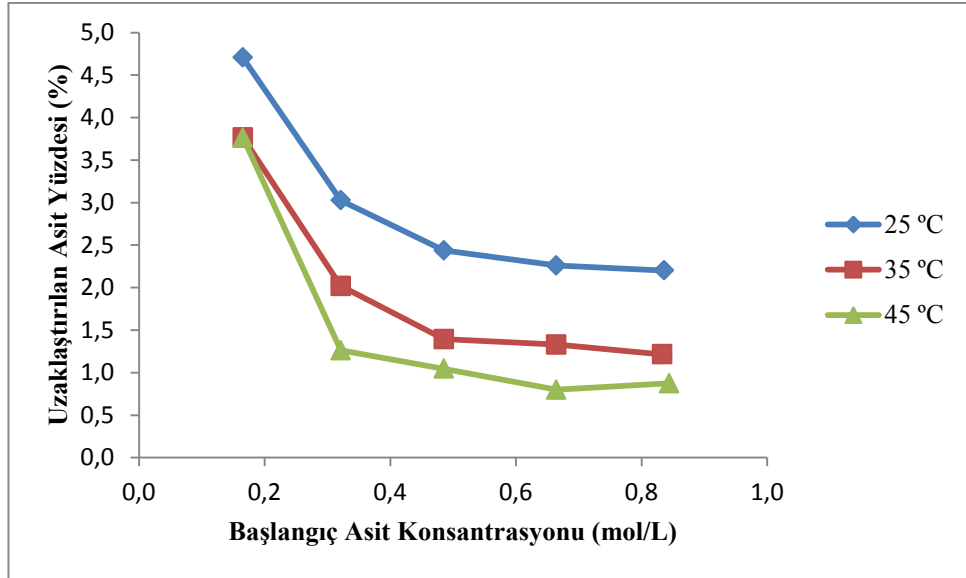
**Şekil 4.22:** Başlangıç asit konsantrasyonunun propiyonik asit adsorpsiyonuna etkisi

4.1.5.3. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada propiyonik asitin beş farklı konsantrasyonda ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C’ de 0,01 gram karbon nanotüp ile adsorpsiyon etkinliği denenmiş ve mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek sulu faz NaOH ile titre edilerek sonuçlar tablo 4.23’ te verilmiştir.

Tablo 4.23: Sıcaklık değişiminin propiyonik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Başlangıç Kons. (mol/L)	Başlangıç Kons. (%w/w)	Başlangıç Kons. (g/L)	Karbon nanotüp Miktarı (g)	Denge Kons(Ce) (g/L)	Uzaklaştırılan Asit Yüzdesi (%)	Sıcaklık °C
0,17	2,17	22,18	0,01	21,14	4,71	25
0,32	4,13	43,08	0,01	41,78	3,03	25
0,49	6,11	65,08	0,01	63,49	2,44	25
0,66	8,18	89,09	0,01	87,07	2,26	25
0,84	10,08	112,10	0,01	109,63	2,20	25
0,17	2,17	22,18	0,01	21,35	3,77	35
0,32	4,13	43,08	0,01	42,21	2,02	35
0,49	6,11	65,08	0,01	64,17	1,39	35
0,66	8,18	89,09	0,01	87,90	1,33	35
0,83	10,05	111,73	0,01	110,37	1,22	35
0,17	2,17	22,18	0,01	21,35	3,77	45
0,32	4,13	43,08	0,01	42,54	1,26	45
0,49	6,11	65,08	0,01	64,40	1,05	45
0,66	8,18	89,09	0,01	88,38	0,80	45
0,84	10,17	113,21	0,01	112,22	0,87	45

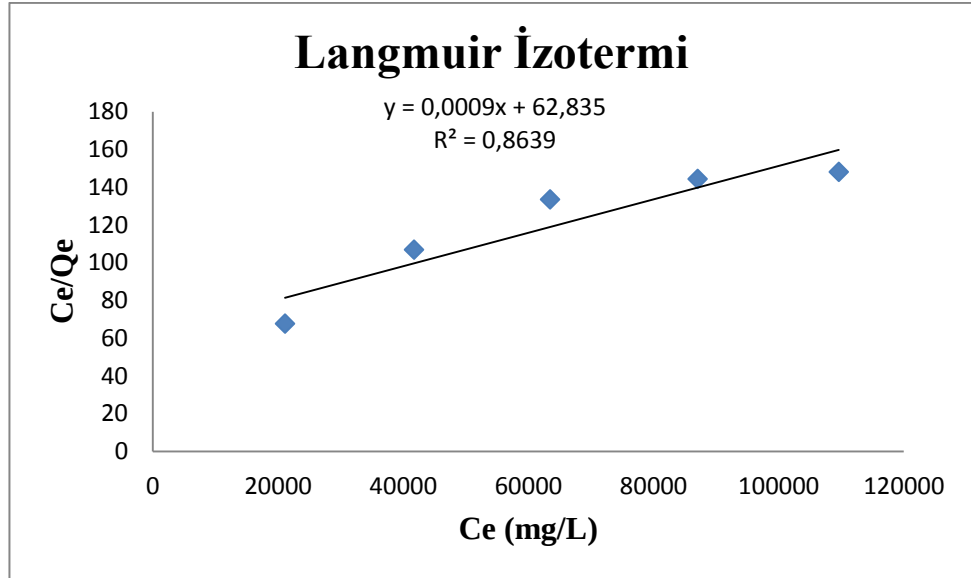


Şekil 4.23: Sıcaklık değişiminin propiyonik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

4.1.5.4. Propiyonik Asitin Langmuir İzoterminde İncelenmesi

Tablo 4.24: Propiyonik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi verileri

Başlangıç Asit Kons. (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/L)
22181	21140	313	68
43080	41780	391	107
65080	63490	475	133
89090	87070	603	144
112100	109630	740	148

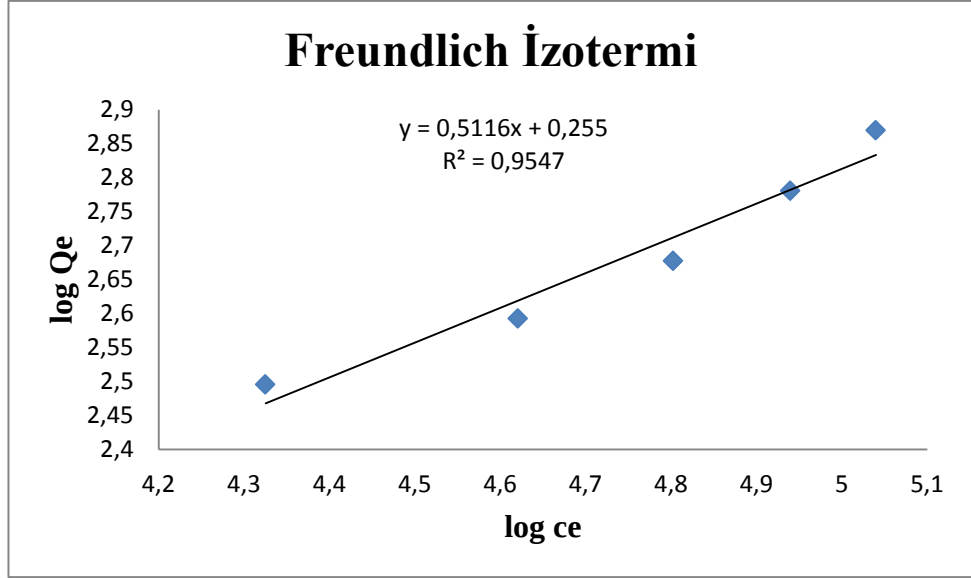


Şekil 4.24: Propiyonik asidin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Langmuir izotermi

4.1.4.5. Propiyonik Asitin Freundlich İzoterminde İncelenmesi

Tablo 4.25 : Propiyonik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm verileri

Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	log Qe	log Ce
21140	313	2,50	4,33
41780	391	2,59	4,62
63490	475	2,68	4,80
87070	603	2,78	4,94
109630	740	2,87	5,04



Şekil 4.25: Propiyonik asitin karbon nanotüp ile adsorpsiyonunda Freundlich izotermi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezin amacı yeni teknolojik bir ürün olan çok duvarlı karbon nanotüplerle biyoteknolojik karboksilli asitlerin adsorpsiyon işlemlerinde kullanabilirliğinin incelenmesidir. Biyoteknolojik olarak önem teşkil eden ve kullanım alanı oldukça geniş olan karboksilli asitlerden malik asit, propiyonik asit, akrilik asit, asetik asit ve formik asitin karbon nanotüplerle değişik sıcaklık ve konsantrasyonlardaki adsorpsiyon etkinlikleri incelenmiştir. Bunlardan malik asit, formik asit ve akrilik asitin karbon nanotüp adsorpsiyonuna ilişkin literatürde deneysel veri bulunmamaktadır. Bu nedenle çalışma önem taşımaktadır.

Çalışmanın başında malik asit, propiyonik asit, akrilik asit, asetik asit ve formik asitin yaklaşık %10'luk sulu çözeltileri hazırlanmış ve dengeye gelme süreleri belirlenmiştir. Ardından 25 °C 'de yaklaşık %10, %8, %6, %4, %2' lik farklı konsantrasyonlardaki sulu çözeltileri hazırlanıp karbon nanotüplerin adsorplama miktarı hesaplanmıştır. Daha sonra 35 °C ve 45 °C' de farklı konsantrasyonlardaki adsorpsiyon işlemleri incelenmiştir. Her bir asitten 25 deneme yapmak suretiyle toplam 125 asit denemesi yapılmıştır ve denemelerin sonuçları tablolar halinde sunulurak çeşitli grafiklerle açıklanmıştır. Denemelerin sonuçları her bir asit için Langmuir ve Freundlich izotermi ile hesaplanıp grafikler halinde gösterilmiştir.

Karbon nanotüplerle yapılan karboksilli asit adsorpsiyonu denemelerinde sıcaklık artışının adsorpsiyonu etkilediği gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça karbon nanotüplerin adsorpladığı asit miktarı azalmıştır. Bunun nedenini sıcaklık farklarının az olduğu koşullarda adsorpsiyon veriminde büyük bir fark olmamakla beraber, belirgin sıcaklık artışlarında adsorpsiyon verimi azalan bir eğilim göstermesi olarak açıklayabiliriz. Ayrıca bu azalma adsorpsiyonun fiziksel ve ekzotermik olduğunun da bir göstergesidir [31].

Elde edilen deneysel veriler kullanılarak çizilen adsorpsiyon izotermelerindeki hesaplanan korelasyon sabitlerine bakıldığında propiyonik asit ve akrilik asitin Freundlich izotermine daha uygun, malik asit, asetik asit ve formik asitin ise Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmüştür.

Yapılan denemelerde farklı konsantrasyonlardaki denemelerde uygun karbon nanotüp miktarının 0,01 gram olduğu belirlenmiştir. Düşük miktarda karbon nanotüp varlığında dahi adsorplama işleminin başarılı olduğu gözlenmiştir.

Böyle bir çalışmanın ekonomik olarak uygunluğu için farklı adsorbanlarla kıyaslama yapılmalıdır. Çok duvarlı karbon nanotüp maliyeti diğer adsorbanlara göre yüksek olsa da son dönemlerde gelişen üretim tekniklerinden dolayı fiyatlar hızla düşmektedir. Alternatif yöntemlere olan üstünlüğü ise adsorpsiyon etkinliği süresince ek bir kimyasal maddeye ihtiyaç duymamasıdır. Bunun önemi çevre için çok büyüktür.

KAYNAKLAR

- [1]. Kutucu , B., 2010, *Nanoteknoloji ve çift duvarlı karbon nanotüplerin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [2]. Özcan. Ö., 2011, *Biyoteknolojik organik asitlerin karbon nanotüplerle adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Doktora Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [3]. Özcan. Ö., 2004, *Butrik asit ekstrasyonunda çözücü seçimi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- [4]. <http://invsee.asu.edu> [Ziyaret Tarihi : 8 Şubat 2014]
- [5]. Akdemir, A., 2010, *Çevresel nanoteknoloji*, Ders Notu, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.
- [6]. O’Connell, M., 2006, *Carbon nanotubes properties and applications*, CRC Press, United States of Amerika, ISBN : 0-8493-2748-2
- [7]. Saito, R. ve diğ., 1998, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, London.
- [8]. Tetik , E., 2012, *Karbon nanotüplerin Fiziksel Özellikleri Üzerine Katkılamanın Etkilerinin İncelenmesi* , Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [9]. Harris, P., 2003, *Carbon nanotubes and related structures*, Wiley VCH, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32406-4
- [10]. <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties> [Ziyaret Tarihi: 10 Şubat 2014]
- [11]. Mutlay , İ., 2007, *Sürekli karbon nanotüp üretimi* , Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [12]. Yetim , A., 2011 , *Karbon nanotüpler*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [13]. www.fizik.itu.edu.tr/tr/seminer/document/gdereli1.pdf [Ziyaret Tarihi: 20 Şubat 2014]
- [14]. Bhushan, B., 2004, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag Berlin, NewYork.

- [15]. Takikama, H., ve diğ., 1999, Graphite cathode spot produces carbon nanotubes in arc discharge, *Appl. Phys.*, 32(2), 2433–2437.
- [16]. Sun, X., ve diğ., 2007, Synthesis of high quality single walled carbon nanotubes by arc discharge method in large scale, *Science Direct*, 61(18), 3956-3958.
- [17]. Yuca, N., 2010, *Karbon Nanotüplerin Çeşitli Yöntemlerle Saflaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü.
- [18]. Ando, Y., Zhao, X., 2006, Synthesis carbon nanotubes by arc discharge method, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 16(3), 123-124.
- [19]. Küçükyıldırım, B., ve diğ., 2012, Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları, *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 53(630), 34-44.
- [20]. KOCABAŞ, S., 2006, *Karbon Nanotüpleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21]. <http://www.iljinnanotech.co.kr/en/material> [Ziyaret Tarihi : 5 Mart 2014]
- [22]. Ren, Z., ve diğ., 2013, *Aligned Carbon Nanotubes: Physics, Concepts, Fabrication and Devices*, Springer, Berlin, ISBN: 987-3-642-30490-3.
- [23]. Maser, W., ve diğ., 1998, Production of high density single walled nanotube material by a simple laser ablation method, *Chem. Phys. Lett.* 292(5), 587–593.
- [24]. Yudasakama, M., ve diğ., 1999, Mechanism of the effect of nico, Ni and Co catalysts on the yeld of single wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd:Yag laser ablation, *J. Phys. Chem. B* 103(3), 6224–6229
- [25]. Xiaolei, L., 2006, *Synthesis, devices and application of carbon nanotubes*, MSc Thesis, The Faculty of the Graduate School University of Southern California.
- [26]. Yudasaka, M., ve diğ., Specific Conditions for Ni Catalyzed Carbon Nanotube growth by Chemical Vapor Deposition, *Applied Physics Letters*, 67(17), 2477-2479.
- [27]. Akbulut, H., 2006, *Karbon nanotüpler*, Seminer Sunumu, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.
- [28]. Alekseev, N., ve diğ., Formation of carbon nanostructures in electrolytic production of alkali metals, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78(12), 1944-1947.
- [29]. Murzakasumova, A., 2008, *Karbon nanotüplerin elektronik yapısına sıcaklığın etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [30]. Tulero, W., 2007, *Carbon nanotubes and their applications*, A Graduate Project Submitted, The School of Graduate Studies Addis Ababa University of Ethiopia.
- [31]. Arslanoğlu, N., 2009, *Karbon nanotüplerin adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [32]. Altınışik, M., 2006, *Alifatik yapıli organik bileşikler III*, Seminer Sunumu, Adnan Menderes Üniversitesi Tıp Fakültesi.
- [33]. Güçlü, K., 1999, *pH ve kaompleksan bağımlı ağır metal adsorpsiyonun incelenmesi ve modellenmesi*, Doktora Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [34]. Abak, H., 2008, *Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğı yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiğı*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [35]. Uçan, M., 2002, *Co (II) komplekslerinin ligand adsorpsiyonunun incelenmesi ve adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi*, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [36]. Sarıdağ, M., 2008, *Adsorpsiyona etki eden faktörler*, Seminer Sunumu, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [37]. Gökçe, C., 2005, *Farklı kaynaklardan üretilen adsorbanlarla Hümik asitlerin adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- [38]. Dinçyürek, Ö., 2006, *Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [39]. Zahoor, M., 2011, *Bazı organik maddelerin adsorpsiyon-filtrasyon ve adsorpsiyon membran hibrid sistemleri ile sulardan uzaklaştırılması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [40]. Berkem, A.R., ve diğ., 1994, *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.
- [41]. Şengül, F., Küçükgül, E., 1990, *Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçleri*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Yayınları, İzmir.
- [42]. Oral, A., 2005, Taramalı uç mikroskobu: atomlarda magnetik girdaplara görüntüleme, *Bilim Ve Teknik Dergisi*, 23 (1-2) 2-10.
- [43]. Balasubramanian, K., Burghard, M., 2005, Chemically functionalized carbon nanotubes, *Small* 1(2), 180-192.

- [44]. Cenger, Y., 2006, *Nanoteknoloji ve karbon nanoyapılar*, Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.
- [45]. Inagaki, M., ve diğ., 2004, Nanocarbons recent research in Japan, *Carbon*, 42 (8 9), 1401-1417.
- [46]. Sevi, A., H., 2006, *Nanoteknolojide karbon nanotüplerin dayanıklılık simülasyonları*'' , Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [47]. www.chemicalbook.com [Ziyaret Tarihi: 10 Nisan 2014]
- [48]. http://en.wikipedia.org/wiki/Malic_acid [Ziyaret Tarihi: 11 Nisan 2014]
- [49]. <http://www.merckmillipore.com> [Ziyaret Tarihi: 11 Nisan 2014]
- [50]. http://tr.wikipedia.org/wiki/Asetik_asit [Ziyaret Tarihi: 11 Nisan 2014]
- [51]. Sütçü, T., 2007, *Su- asetik asit- çözücü karışımı sistemlerinin sıvı-sıvı denge verileri*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [52]. http://tr.wikipedia.org/wiki/Formik_asit [Ziyaret Tarihi: 11 Nisan 2014]
- [53]. Tayfa, Z., 2010, *Formik asitin insan lenfosit kültüründe İn Vitro Mutajenik etkisinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [54]. Martı, M., Oflaz, K., 2013, Formik asidin Alimine-336 ve çeşitli çözücülerle tepkimeli özütlenmesi, *Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(3), 1-8.
- [55]. http://tr.wikipedia.org/wiki/Akrilik_asit [Ziyaret Tarihi 14 Nisan 2014]
- [56]. Kara, O., 2008, *Kitosan, Akrilik Asit, Akrilamid, İtakonik Asit ve Krotonik Asit Temelli Hidrojellerin Biyouyumluluklarının Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [57]. http://tr.swewe.com/word_show.htm/?66191_1&Propiyonik%7Casit [Ziyaret Tarihi 14 Nisan 2014].
- [58]. Bilgin, M., ve diğ. 2006, RM39 su+ propiyonik asit +oleik alkol sistemi çözünlülük dengelerinin incelenmesi, 5-6 Eylül 2006 Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir , Anadolu Üniversitesi, 1-2.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Gizem Erol
Uyruğu	T.C.
Doğum Yılı, Yeri	1987, İstanbul
Telefon	0532 470 15 91
E-mail	gizemerol@iski.gov.tr , gisemerol@hotmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı/ Kimya Mühendisliği Programı	
Lisans	Kimya Mühendisliği Bölümü	2009
Lise	Bakırköy Lisesi	2004