

T.C
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DEĞERLİ VOCs GERİ KAZANIM OLARAK DİNAMİK
ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE GİDERİLMESİ İÇİN
POLİMER/KİL (PLNs) HİBRİD SİSTEMLERİN
GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHAMMET KORKMAZ

2013
MUĞLA

MUGLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

Muhammet KORKMAZ tarafında hazırlanan **DEĞERLİ VOCs'ın GERİ KAZANIM OLARAK ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE GİDERİLMESİ İÇİN POLİMER/KİL(PLNs) HİBRİD SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ** başlıklı tezinin, 05/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından Kimya Anabilim Dalı 'nda Yüksel Lisans derecesi için geçerli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Fatma AYHAN (Jüri Başkanı)

Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Nurgün BEŞÜN (Danışman)

Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Ali Arslan KAYA (Üye)

Metaller ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla



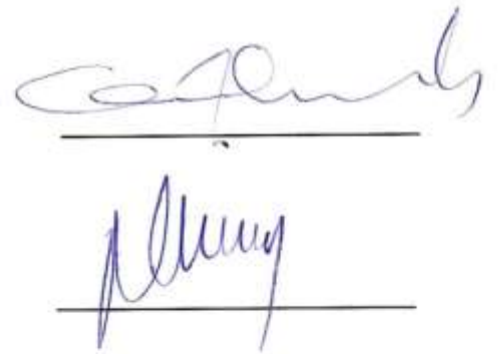
ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Gül Asiye AYÇIK

Kimya Ana Bilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Nurgün BEŞÜN

Danışman, Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla



Savunma Tarihi: 05/07/2013

Tez çalışması kapsamında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç,doküman,bilgi ve belgelerin tümü tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim.Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması içerisinde elde edilmemiş başkalarına ait tüm orjinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Muhammet KORKMAZ

Tarih
İmza

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasını gerçekleştirmemde büyük emeği bulunan, tez konusunun seçimi, hazırlanması ve araştırmaların sağlıklı bir şekilde yürütülmesinde her türlü bilgi ve önerileriyle bana yardımcı olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Nurgün BEŞÜN'e saygı ve şükranlarımı sunar, teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışması kapsamında her konuda bana yardım eden, ilgilerini esirgemeyen, birlikte çalışmaktan zevk aldığım Yüksek Lisans öğrencisi Fidan KAYA, Yüksek Lisans öğrencisi Raziye TEK, Lisans öğrencisi Volkan Barış YAZIMCI ve Lisans öğrencisi Sefa TUNA'ya teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bana maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Yüksek Lisans öğrencisi, aynı zamanda ev arkadaşım Volkan KALEMCİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımını her anında benden desteklerini esirgemeyen, ilgi ve sevgilerini her zaman hissettiğim aileme hep yanımda oldukları ve bana güvendikleri için sonsuz teşekkürler...

Tez çalışmasının gerçekleşmesinde tüm cihazlar ve kimyasallar 111M434 no'lu TÜBİTAK araştırma geliştirme projesi ve BAP-12108 no'lu projesi tarafından desteklenmiştir. Finansal desteği için TÜBİTAK ve BAP'a teşekkürü bir borç bilirim.

Muhammet KORKMAZ

MUĞLA 2013

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VII
ABSTRACT.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1.Uçucu Organik Bileşiklerin(VOCs/CVOCs) Giderimi:.....	2
2.1.1. Polymer/Kil (PLNs) Adsorbent Sistemler:	4
2.1.2. Dinamik Adsorpsiyon:	6
3. MALZEME ve YÖNTEM	11
3.1. Chitosan/Kil Adsorbent Sistemlerin Geliştirilmesi:.....	11
3.1.1. Materyal	11
3.1.1.1.Ham kil	11
3.1.1.2.Biyopolimer.....	11
3.1.1.3.CVOCs.....	11
3.1.2. Kil montnorillonit (Na-MMT) hazırlanması.....	11
3.1.3. Chitosan/Na ⁺ -Mt (Ch/Mt) Hazırlanması	12
3.1.4. Chitosan/Asit aktif Na-Mt (Ch/Mt-AA) Hazırlanması	12
3.1.4.1.İncelenen parametreler.....	13
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları:	13
3.2.1. XRD(X-Ray Diffraksiyon) Analizleri.....	13
3.2.2. XRF (X-Ray Fluorescence)Analizleri	13
3.2.3. N ₂ -Adsorpsiyon/Desorpsiyon Analizleri	14
3.2.4. FTIR(Fourier Infrared Spectra) Analizleri.....	15
3.2.5. TGA(Thermal gravimetric Analysis) Analizleri.....	16
3.2.6. SEM(Scanning Electron Microscope) Analizleri.....	16
3.2.7. Dinamik Adsorpsiyon Çalışmaları	16

4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	18
4.1. Chitosan/Kil Adsorbent Sistemlerin Karakterizasyon Sonuçları	18
4.1.1. XRD Analizler	18
4.1.2. XRF Analizleri	25
4.1.3. FTIR Analizleri	26
4.1.4. N ₂ -Adsorpsiyon/ Desorpsiyon Analizleri	31
4.1.5. TGA Analizleri.....	37
4.1.6. SEM Analizleri.....	39
4.1.7. Dinamik Adsorpsiyon Sonuçları	39
5. SONUÇLAR	48
6. ÖNERİLER.....	49
7. KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ.....	53

ÖZET

DEĞERLİ VOCs GERİ KAZANIM OLARAK DİNAMİK ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE GİDERİLMESİ İÇİN POLİMER/KİL (PLNs) HİBRİD SİSTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Muhammet KORKMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Nurgün BEŞÜN

Uçucu organik bileşikler VOCs, (özellikle klorinli olanlar) CVOCs, son derece zehirli, kanserojen gibi zararlı özellikleri olmaları ve endüstriyel olarak geniş çapta kullanılmalarından dolayı çevre ve insan sağlığını tehdit eder nitelik kazanmıştır. Bu nedenle de CVOCs' un atmosfere salımlarına pek çok ülkede sıkı bir şekilde limit getirilmiştir. Çoğunlukla, VOCs/CVOCs çıkış gaz akımlarında düşük konsantrasyonlarda (lean VOCs stream) bulunur. Dolayısıyla bu türden salımların etkin ve ekonomik kontrolü ve değerli VOCs /CVOCs geri kazanımı için uygun teknoloji kullanımı söz konusudur. Geri kazanım teknolojisi olarak en etkin ve ucuz yöntem adsorpsiyondur.

Son zamanlarda polimer/inorganik hibrid nanokompozitler çok düşük konsantrasyonlarda etkin adsorpsiyon için yeni adsorbentler olarak ortaya çıkmaktadır. Chitosan doğal biyobozunabilir zehir içermeyen bir polisakkarittir ve fonksiyonel yapısı nedeniyle kendisi adsorbent olarak uygulama alanı bulmaktadır. Kil minerali doğada bol miktarda olması nedeniyle ucuz materyal kaynağıdır. Kil modifikasyonuna oldukça uygun tabakalı yapısı nedeniyle kendisi adsorbent ve kataliz özelliklere sahiptir. Bu nedenle son araştırmalarda chitosan/kil (montmorillonite tip,MMT) hibrid nanokompozitleri ucuz ve etkin adsorbent olarak oldukça ilgi çekmektedir.

Bu tezde, chitosan ve kil materyalin fonksiyonel ve modifiye olabilen özelliklerini kullanarak farklı yapılarda, CVOCs adsorpsiyonuna uygun parametrik chitosan/kil hibrid nanokompozitleri geliştirilecektir. Endüstriyel VOCs çıkış gaz akımlarına uygun olarak, VOCs giderimi dinamik adsorpsiyon şartlarında test edilecektir.

Anahtar kelimeler: VOCs/CVOCs geri kazanımı ,kil minerali,montmorillonit kil, chitosan,Polimer/kil hibrid sistemleri ,chitosan/kil hibrid nanokompozitleri

ABSTRACT

DYNAMIC ADSORPTION METHOD FOR THE REMOVAL OF VALUABLE RECOVERY VOCs POLYMER / CLAY (PLNs) DEVELOPMENT OF HYBRID SYSTEMS

Muhammet KORKMAZ

Master of Science (M.Sc.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nurgün BEŞÜN

Volatile organic compounds (VOCs) including chlorinated ones (CVOCs) are among the most common air pollutants emitted by the chemical process industries. Their harmful effects for the environment and their carcinogenic properties have led many countries to limit their emissions to the atmosphere. Generally, VOCs are produced in mix gas phase and at very low concentrations.

Hence, the implementation of techniques that involve high efficiencies is required to control such emissions, which is found to be costly. There are different technologies used in reduction of VOCs/CVOCs emissions, such as adsorption, condensation, thermal oxidation and membrane separation. Among these methods, adsorption has been considered to be one of the promising methods for controlling VOCs of low concentrations with potential to recover valuable vapors.

More recently, polymer inorganic hybrid adsorbents have emerged new classes of adsorbent for deep removal of low concentrations trace pollutants. Chitosan is a natural biodegradable and non-toxic polysaccharide. Natural clay minerals are low-cost materials due to their abundance in the world and possess a layered structure which can act as host materials with high sorption properties. Recently chitosan/clay (montmorillonite type, MMT) has been found to attract great attention because of their low-cost and improved material properties.

In this thesis, chitosan clay, MMT hybrid nanocomposites and their modified sorbents will be developed and tested as the novel adsorbent for removal and recovery of CVOCs. The adsorption / desorption characteristics of CVOCs (DCE) were tested through dynamic adsorption.

Key words: VOCs / CVOCs recycling, clay mineral, montmorillonite clay, chitosan, polymer / clay hybrid systems, chitosan / clay hybrid nanocomposit

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 4.1 Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler için basal aralık değerleri	20
Tablo 4.2 Toplam katı /çözelti oranının parametre olarak incelendiği örnekler için basal aralık değerleri	22
Tablo 4.3 Homoiyonik kil XRF sonuçları	25
Tablo 4.4 Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örneklerin yüzey özellikleri.....	32
Tablo 4.5 Ch/Mt için çözelti değişimine göre sorptometrik özellikler	34
Tablo 4.6 Ch/Mt-AA sistemleri için sorptometrik özellikler.....	34
Tablo 4.7. PLNs sistemlerinin termal stabilitesi	38
Tablo 4.8 Ch/Mt chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri	42
Tablo 4.9 Ch/Mt çözelti değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri	42
Tablo 4.10 0,1M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri	44
Tablo 4.11 0,3M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri	44
Tablo 4.12 0,5M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri	46
Tablo 4.13 Ch/Mt-AA çözelti değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri.....	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Örnek verimlilik eğrisi	7
Şekil 2.2. Dolgulu bir kolonda Denge (Equilibrium zone) kısmı ve adsorpsiyon (Mass transfer zone) kısmı	8
Şekil 2.3. Birim adsorbent başına Adsorplanan madde miktarının hesaplanması	10
Şekil 3.1. IUPAC göre adsorpsiyon izotermine göre sınıflandırılması	14
Şekil 3.2. IUPAC göre adsorpsiyon izotermine göre gözenek şeklinin sınıflandırılması	15
Şekil 3.3. Adsorpsiyon /desorpsiyon deneylerinde kullanılan deney düzeneği	17
Şekil 4.1. Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler için XRD spektrumları.....	19
Şekil 4.2. Polimer kil kompozitlerin oluşumu.	21
Şekil 4.3. Chitosan kil kompozitlerin oluşumu.	21
Şekil 4.4. Toplam katı/Çözelti oranının parametre olarak incelendiği örnekler için XRD spektrumları	22
Şekil 4.5. Ch/Mt-AA için XRD spektrumları A) Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler B) Toplam katı/ çözelti oranını parametre olarak incelendiği örnekler	24
Şekil 4.6. Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler için FTIR spektrumları.....	26
Şekil 4.7. Toplam katı/Çözelti oranının parametre olarak incelendiği örnekler için FTIR spektrumları	26
Şekil 4.8. Asit aktivasyonlu Na-Mt FTIR spektrumları.....	28
Şekil 4.9. 0.1M Ch/Mt-AA chitosan değişimine göre FTIR spektrumları.....	28
Şekil 4.10. 0.3M Ch/Mt-AA chitosan değişimine göre FTIR spektrumları	29
Şekil 4.11. 0.5M Ch/Mt-AA chitosan değişimine göre FTIR spektrumları	29
Şekil 4.12. 0.3M Ch/Mt-AA 0,3g chitosan miktarında çözelti değişimine göre FTIR spektrumları.....	30
Şekil 4.13. Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler için Adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi	31

Şekil 4.14. Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler için DFT model gözenek boyut dağılımı	31
Şekil 4.15. Ch/Mt-AA nanokompozitlerin N ₂ -Ads./Desorp. İzotermi	36
Şekil 4.16. Ch/Mt-AA nanokompozitlerin gözenek dağılım grafiği.....	37
Şekil 4.17. PLNs sistemlerin TGA eğrileri	38
Şekil 4.18 a) Ch/Mt 0,1g b) Ch/Mt-AA 0,3g kompozitin SEM görüntüsü.....	39
Şekil 4.19. Ch/Mt chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre dinamik adsorpsiyon verimlilik eğrileri	41
Şekil 4.20. Ch/Mt çözelti değişimine göre dinamik adsorpsiyon verimlilik eğrileri	41
Şekil 4.21. 0,1M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre dinamik adsorpsiyon verimlilik eğrileri	43
Şekil 4.22. 0,3M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre dinamik adsorpsiyon verimlilik eğrileri	44
Şekil 4.23. 0,5M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre dinamik adsorpsiyon verimlilik eğrileri	45
Şekil 4.24. Ch/Mt-AA çözelti değişimine göre dinamik adsorpsiyon verimlilik eğrileri	46

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A°	Angstrom
Ads	Adsorpsiyon
AgNO ₃	Gümüş nitrat
Al	Aluminyum
Ca	Kalsiyum
CaO	Kalsiyum oksit
CEC	katyon değişim kapasitesi
CVOCs	klorine olmuş uçucu organik bileşikler
Co	CVOC giriş konsantrasyonu
C	CVOC çıkış konsantrasyonu
Cl	klor
cm	santimetre
CO ₂	karbondioksit
Ch	chitosan
DCE	dikoloro etilen
Des	desorpsiyon
Fe	demir
Fe ₂ O ₃	demir(III) oksit
FTIR	Fourier Transform Infrared spektroskopisi
g	gram
GC	gaz kromatografisi
HCl	hidrojen klorür
K	potasyum
K ₂ O	potasyum oksit
KBr	potasyum bromür
L	litre
M	molarite
Mg	magnezyum

mg	miligram
ml	mililitre
MMT	montmorillonit
Mt	montmorillonit
mmol	mili mol
N	avagadro sayısı
N ₂	azot
Na	sodyum
NaCl	sodyum klorür
Na ₂ O	sodyum oksit
NaOH	sodyum hidroksit
NH ₃	amonyak
NLDFT	Non Lineer Density Functional Theory
nm	nanometre
OH	hidroksil grubu
P	Toplam basınç
Po	Doygunluk buhar basıncı
PCHs	gözenekli kil heteroyapılar
PLNs	polymer/tabakalı silika nanokompozitler
ppmv	hacim olarak milyonda kısım
R	Gaz sabiti
S	Yüzey alanı
Si	silisyum
SiO ₂	silisyum oksit
T	sıcaklık (kelvin)
TCE	trikoloro etilen
TGA	Thermal gravimetric Analysis
TiO ₂	titanyum (IV) oksit
TOT	Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral
vb	ve benzeri
vd	ve diğerleri
Vliq	Sıvı adsorbatın hacmi

V _m	Tek tabaka adsorplanan azot gazı miktarı
V _o	Standart sıcaklık ve basınçta azot gazının kapladığı hacim
V _p	Toplam gözenek hacmini
XRD	X-ray Dağılım spektroskopisi
XRF	X-ray Florasan spektroskopisi
Zr	Zirkonyum
θ	Açı
PILCs	Pillarlanmış kil
%	Yüzde
⁰ C	santigrat derece
σ	Kesit yüzey alanı

1.GİRİŞ

Bu tezde yüksek zehir etkisi ve endüstride ve günlük yaşamda çok kullanımı nedeniyle çevreye salımları çok fazla olan ve bu nedenle etkileri düşük konsantrasyonlarda dahi çevre ve insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşan VOCs/CVOCs' un dinamik adsorpsiyon şartlarında giderimi için son derece çevre dostu olan farklı yapılarda biyopolymer (chitosan)/kil hibrid sistemlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

VOCs/CVOCs endüstriyel çıkış gaz akımlarından çoğunlukla düşük konsantrasyonlarda (lean VOCs stream) bulunmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda CVOCs (klorinli VOCs) giderimi için en uygun teknoloji geri kazanım teknolojisi (recovery technology). Bu teknolojiye en uygun ve ucuz yöntem adsorpsiyon yöntemidir. Aynı zamanda pek çok endüstriyel uygulamada çözgen olarak kullanılan değerli VOCs/CVOCs' un geri kazanımı ekonomik olarak çok önemlidir. Bu nedenle düşük konsantrasyonda CVOCs giderim ve geri kazanımı, etkin ve ucuz olan ve CVOCs çıkış gaz akımlarına gerçekçi yaklaşımla dinamik adsorpsiyon şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla tezde, literatürde şimdiye kadar incelenmemiş VOCs/CVOCs gaz fazı dinamik adsorpsiyonu için polymer yapı olarak chitosanın kendisinin hidrokarbonlara olan ilgisi (zincir yapısında bulunan fonksiyonel -OH ve -NH₂ grupları nedeniyle) kilin kendisinin ve modifikasyona uygunluğu ile oluşturulacak fonksiyonellik çalışmaları ile CVOCs adsorpsiyonuna uygun olduğu düşünülen parametrik chitosan/kil hibrid nanokompozit sistemler geliştirilmiştir. Biyobozunabilir polymer olan ve doğada bol miktarda bulunan chitosan ve yine doğada bol miktarda bulunan kil materyali ile geliştirilen chitosan/kil hibrid nanokompozit yapıların son derece çevre dostu ve düşük maliyetli olması düşünülmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Uçucu Organik Bileşiklerin(VOCs/CVOCs) Giderimi:

Klorlu uçucu organik bileşikler (CVOCs), yüksek zehirli olmaları ve endüstride çok geniş uygulamaları nedeniyle özellikle boyama endüstrisinde olmak üzere hemen tüm endüstri dallarında (ilaç, kağıt, pulp gibi) çözügen olarak kullanımı ve otomobil egsoz gazlarında gittikçe artan hacimde salımları nedeniyle kontrol edilmesi kaçınılmaz olan çok önemli organik kirleticilerdir. CVOCs zehirli, kanserojen, irrite ve yanma gibi çok zararlı özelliklere sahip olması yanında fotokimyasal sis oluşumuna, ozon tabakasının bozulmasına neden olmaktadır. Klorine molekülü (ozon-depleting substance) stratosfer tabakasına girerek ozon ile katalitik olarak reaksiyona girmekte ve ozon tabakasını bozmaktadır. Ve böylece CVOCs salımları küresel ısınmanın başlıca nedenlerinden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Çevreye olan bu zararlı etkileri ve yine çok önemli olan doğrudan insan sağlığını tehdit eden kanserojen etkisi nedeniyle pek çok ülkede CVOCs un atmosfer salımına sıkı limitler getirilmiştir. “The National Academy of Science” tarafından (27.7.2006) tarihinde yayımlanan rapora göre, Amerikan Çevre Ajansı (EPA) nın evlerde ve sanayide temizlik ve boyama amacıyla kullanılan ve çok düşük konsantrasyonlarda bile çok kuvvetli kanserojen özelliğine sahip CVOCs’ un (TCE; DCE gibi) kullanımına sınırlama getirdikleri, çevreye salımlarının 5 yıl öncesinden çok daha zararlı boyutlarda olduğu ve bu nedenle kullanım standartlarının sıkı bir şekilde daraltmak amacıyla çok yoğun girişimler başlatıldığı bildirilmiştir. Bu nedenlerle VOCs/CVOCs havaya salımlarının sıkı kontrolü için çok büyük çabalar sarf edilmektedir. CVOCs, uçucu organik bileşikler (VOCs)’un alt gurubudur.

Genel olarak VOCs, çıkış akımlarında gaz halinde ve çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır(lean VOCs stream). Dolayısıyla böyle düşük konsantrasyondaki havaya salımlarının giderilme tekniği yüksek etkinliği gerektirmektedir. Aynı zamanda CVOCs’un önemli bir kısmı kimyasal ve polimer sentezlemede ve özellikle temizlemede çözügen olarak (Cleaning solvent) kullanılması yükselen maliyetler nedeniyle CVOCs un geri kazanımının ekonomik olarak çok önemli kılmaktadır.

Hem değerli CVOCs geri kazanımı ve hem de çok düşük konsantrasyonlarda giderim için geri kazanım teknolojisi (Recovery Technology) önem kazanmakta ve bu

teknolojide yoğuşurma (condensation), absorpsiyon, adsorpsiyon ve membran ayırma (Membrane Separation) en çok kullanılan yöntemlerdir.

Yoğuşurma işlemi atık gaz akımlarındaki uçucu organik bileşiklerin ısı transferin doygun sıvı faza transferini içermektedir. Genel olarak bu işlem kaynama noktası 40° üzerinde olan ve 5000 ppmv gibi yüksek konsantrasyondaki organik buharlar için etkin olmaktadır. Bu nedenle düşük konsantrasyonda giderim için uygun olmamaktadır. Absorpsiyon hedef organiklerin (target organics) atık gaz akımlarından uygun bir sıvı çözügene (organiklerin çözünbildiği) transferini içerir. Absorpsiyon işlemi ile uçucu organiklerin giderim etkinliği olmakla birlikte, endüstriyel proseslerde değerli organik uçucuların bu yöntemle kazanımı solvent seçimi, atık problemi ve denge veri eksikliği nedeniyle kullanışlı olmamaktadır. Membranları temel alan sistemlerde ise uçucu organik karışımların giderilmesinde gelişmeler kaydedilmiş özellikle vakum sistemleri ile polymer membranlarda etkin basınç farkları oluşturulmuştur. Ancak bu teknoloji çoğunlukla deneysel ve pilot çalışmalarda incelenmektedir ve bazı membran sistemler endüstriyel uygulamada kullanılıyorsa da maliyeti şu an için çok yüksek olmaktadır.

Günümüzde adsorpsiyon işlemi hem ucuz yöntem olarak hem de düşük konsantrasyonda etkin ve geniş konsantrasyon aralığı ve akış hızlarında çalışma kolaylığı nedeniyle çıkış gaz akımlarında CVOCs un havaya salımların giderilmesi için, değerli CVOCs un geri kazanımında en iyi yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi aynı zamanda çok düşük konsantrasyonlarda çıkış gaz akımlarında CVOCs un tamamen yıkım teknolojisinde (Destruction Technology) (yani katalitik oksidasyonda) ön işlem olarak kullanılması için de önem kazanmaktadır.

Bu nedenlerle adsorpsiyon işlemi ile VOCs/CVOCs un giderilmesi günümüzde önem kazanmıştır ve literatürde son çalışmalar çok düşük konsantrasyonda VOCs/CVOCs un giderilmesinde ve değerli VOCs/CVOCs geri kazanımında, dinamik adsorpsiyon incelemeleri çok önem kazanmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon işlemi ile VOCs/CVOCs giderilmesinde etkin adsorbent arayışı önemli olmaktadır. Bugüne kadar en çok kullanılan adsorbent aktif karbondur.

Ancak aktif karbon uygulamalarında yanma, gözeneklerin tıkanması, rejenerasyon zorluğu gibi problemler söz konusudur. Zeolitler hidrotermal stabiliteleri ve yüksek aktif merkezlere sahip olması nedeniyle geniş bir şekilde kullanılmış ancak < 20Å gözenek boyutu nedeniyle çoğunlukla gözenek difüzyon limiti problemi ile

karşılaşmıştır. Son çalışmalarda VOCs/CVOCs' un gaz fazı adsorpsiyonunda dinamik şartlarda olmamakla birlikte gözenekli kil heteroyapı (porous clay heterostructure, PCHs) sistemlerin kullanıldığını görmekteyiz (F.Qu et. al.,2009;Nunes et. al.,2008)

2.1.1. Polymer/Kil (PLNs) Adsorbent Sistemler:

Genel olarak polymer adsorbentler yüksek yüzey alanları, mekanik dayanımı, ayarlanabilir yüzey kimyası, gözenek boyut dağılımı ve rejenerasyondaki kullanışlılığı nedeniyle alternatif potansiyel adsorbent olarak ortaya çıkmaktadır (B.Pan et. al.,2009). Polymer temelli adsorbentler pek çok organik kirleticilerin sıvı fazda (Fenolik bileşikler, organik asitler, aromatik ve polyaromatik hidrokarbonlar, aklanlar ve türevleri gibi) etkin olarak giderilmesini sağlayabilmişler ve rejenarasyona bağlı olarak adsorbe edilmiş organikler desorbe edilebilmiş ve geri kazanımları sağlanabilmiştir. Ancak düşük konsantrasyonlardaki iz kirleticilerin sıvı faz adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesi düşük olmaktadır. Ayrıca bugüne kadar polymer adsorbentler dahil gaz fazı adsorpsiyon incelemeleri daha az olabilmış buna da sebep gaz fazından adsorpsiyon kapasitesi, gaz-katı arayüzeydeki çok yüksek kütle transfer direnci nedeniyle düşmesidir. Bu nedenlerle polymer yapıların hem yüzey hem de yapısal özelliklerin daha ileri geliştirilmesi, etkin adsorpsiyon (hem sıvı hem de gaz fazı) ve aynı zamanda diğer pek çok endüstriyel uygulama için gerekli görülmektedir.

Son zamanlarda polymer/inorganik hibrid yapılar daha ileri adsorpsiyon kapasitesi için (deep removal) yeni adsorbent olarak ortaya çıkmaktadır. Böylece polymer adsorbentlerin mekanik, termal stabiliteleri ve yüzey özellikleri daha ileri olmaktadır. Özellikle çevre dostu adsorbent olarak sentetik polymerlerin aksine doğada kolayca bozunabilir biyopolymer/inorganik hibrid yapılar oldukça ön plana çıkmaktadır. İnorganik yapılar genellikle tabakalı silikatlar olmaktadır.

Chitosan β -(1,4) ve ona bağlı 2-deoxy-2 amino-D-Glukopyramose birimleri ile kompoze olmuş bir polysakkarid olup doğada bol miktarda bulunan ve dolayısıyla çok ucuz olan doğal biyobozunabilir polymerdir. Chitosan kendisi biyopolymer (Chitosan zinciri üzerindeki $-OH^-$ ve amino $-NH_2^+$ grupları koordinasyon ve aktif merkez görevi görmesi nedeniyle) potansiyel adsorbent olarak uygulama alanı

bulmakla birlikte termal stabilite, rigidite özellikleri geniş uygulama alanlarını karşılamak için yeterli değildir.

Son zamanlarda polymer/tabakalı silika nanokompozitler (polymer/layered silicate nanocomposites), PLNs teknolojisi hem endüstriyel hem akademik olarak çok ilgi çekmektedir. Çünkü PLNs ile tek başına polymer veya geleneksel mikro ve makro kompozit yapılarında çok daha ileri gelişmeler kaydedilmektedir. Bu gelişmeler materyal gerilimi ve ısı direncindeki artışı, yanabilirlikte ve geçirgenlikte azalma ve biyopolymer ile biyobozunabilirlikte artışı içermektedir. Polymerlerin tabakalı silikatlar (kil materyali) ile interkalasyon kimyası uzun zamandan beri bilinen bir yöntem olmasına rağmen, PLNs nin son zamanlarda ivme kazanmasının nedeni, Toyota araştırma gurubunun raporuna göre Nylon-6, N6 / montmorillonite (MMT) nanokompozitinin çok az miktarda montmorillonite ilavesine rağmen termal ve mekanik özelliklerinde çok ileri gelişmeler kaydedilmesidir.

PLNs hazırlanmasında uygun miktarlarda kilin polymer matriks yapısında dağılması sağlanır. Polymer matriks ile kil arasında (modifiye edilmiş veya edilmemiş) arayüzey interkalasyonların gerilimine bağlı termodinamik olarak üç tip PLNs yapısı ortaya çıkabilir:

- a.** İnterkala olmuş nanokompozit (intercalated nanocomposites): Polymer matriksin tabakalı kil yapısına girmesiyle kil/polymer oranına bakmaksızın regular bir yapı oluşur. Tabakalar arası polymer boyutuyla bellidir.
- b.** Floküle olmuş nanokompozit (Flocculated nanocomposites): Konsep olarak interkala olmuş nanokompozit ile hemen hemen aynıdır. Ancak bazen kil tabakaları, tabakaların edge-edge interaksiyonu nedeniyle floküle olmaktadır.
- c.** Tek tek tabakaların dağılmasıyla oluşan nanokompozit (Exfoliated Nanocomposites) : Sürekli polymer matriksi içinde tek tek kil tabakaları dağılır. Genellikle bu yapıdaki kil miktarı interkala olmuş yapıdakine göre çok daha azdır.

Şu ana kadar chitosan biopolymerin yapısal ve yüzey özelliklerinin PLNs (Polymer/layered silicate nanocomposites) teknolojisi ile geliştirilmesine ilişkin inceleme sınırlı sayıda olmuştur. Tabakalı silika olarak en çok kullanılan montmorillonite kilidir. Şu anki incelemelerde Chitosan / Kil hibrid nanokompozit çalışmaları, yapıların hazırlama ve karakterizasyonu ve sıvı fazda bazı metal kirlletici adsorpsiyonu incelemeleri olarak gerçekleştirilmiştir. Polymer chitosan/Kil nanokompozit yapıların gaz fazı CVOCs dinamik adsorpsiyon çalışmaları literatürde bulunmamaktadır.

Chitosan ve kilin doğada bol miktarda bulunması nedeniyle çok ucuz materyaller olup, chitosan ve kilin hiçbir şekilde zehir içermemesi tam tersine insan sağlığına yararlı maddeler içeriyor olması, chitosanın biyobozunabilir olması nedeniyle chitosan/kil hibrid nanokompozit yapılar son derece çevre dostu materyal olarak karşımıza çıkmaktadır.

Montmorillonite tipi kil mineralı 2:1 tip alumina silikatlarıdır. Kristal yapısı iki tetrahedral silika tabakaları arasında alumina oktahedral tabakasını içerir. İsomorfik yerdeğiştirme sonucu (tetrahedral tabakasında Si^{+4} ile Al^{+3} ve oktahedral tabakasında Al^{+3} ve Mg^{+2} nin yerdeğiştirmesi) kil yüzeyleri negatif yüklüdür. Yüzeyin dengelenmemiş negatif yükü aratabakalardaki değişebilir katyonlar ile (başlıca Na^{+} ve Ca^{+2}) dengelenmektedir. Birbirine paralel tabakalar (2:1 tetrahedral ve oktahedral tabakaları) birbirine zayıf elektrostatik kuvvetler ile bağlıdır. Bu nedenle organik veya inorganik katyonların kil ara tabakalarına interkalasyonu, kil materyelinin kendisini, etkin ve fonksiyonel adsorbent ve kataliz kullanımı için en etkin yoldur.

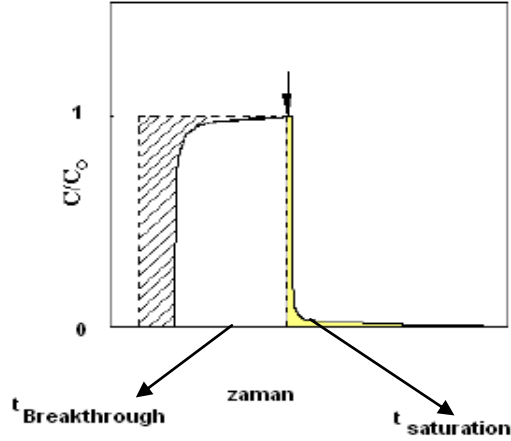
Chitosanın polykationik doğası nedeniyle ($-\text{NH}_3$ ve $-\text{OH}$ grubu içermesi), bu biyopolymerin kation değişimi ve hidrojen-bağ işlemi ile Montmorillonite (Mt) kil ara tabakalarına interkalasyonu ile oluşan hibrid nanokompozit yapı, ileri yapısal ve fonksiyonel özellikler göstermektedir. Ayrıca kil tabakalarının (exfoliated clay) chitosan polymer network yapısına dağılmasıyla oluşan yapı yine aynı şekilde gelişmiş hibrid nanokompozit oluşturmaktadır. Böylece elde edilen hibrid nanokompozitler yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek boyut dağılımı, termal ve hidrotermal stabilitesi ve mekanik gerilimi oldukça yüksek yapıya sahip olmaktadır.

2.1.2. Dinamik Adsorpsiyon:

Adsorpsiyon çalışmalarında temel olarak adsorbentin gram miktarı başına adsorpladığı miktarı bulmak gerekmektedir. Bu miktar belirli miktar gazın kapalı bir haznede basıncını ölçerek hacimsel (volumetric metot) adsorpsiyon yada adsorbentin kütlesinin ölçülmesi (gravimetrik metot) ile bulunabilir. Adsorpsiyon çalışmalarında bir diğer metot ise adsorplanacak maddenin adsorbent üzerinden geçirilmesi öncesinde ve sonrasında konsantrasyonunun ölçülmesine dayalı dinamik adsorpsiyondur.

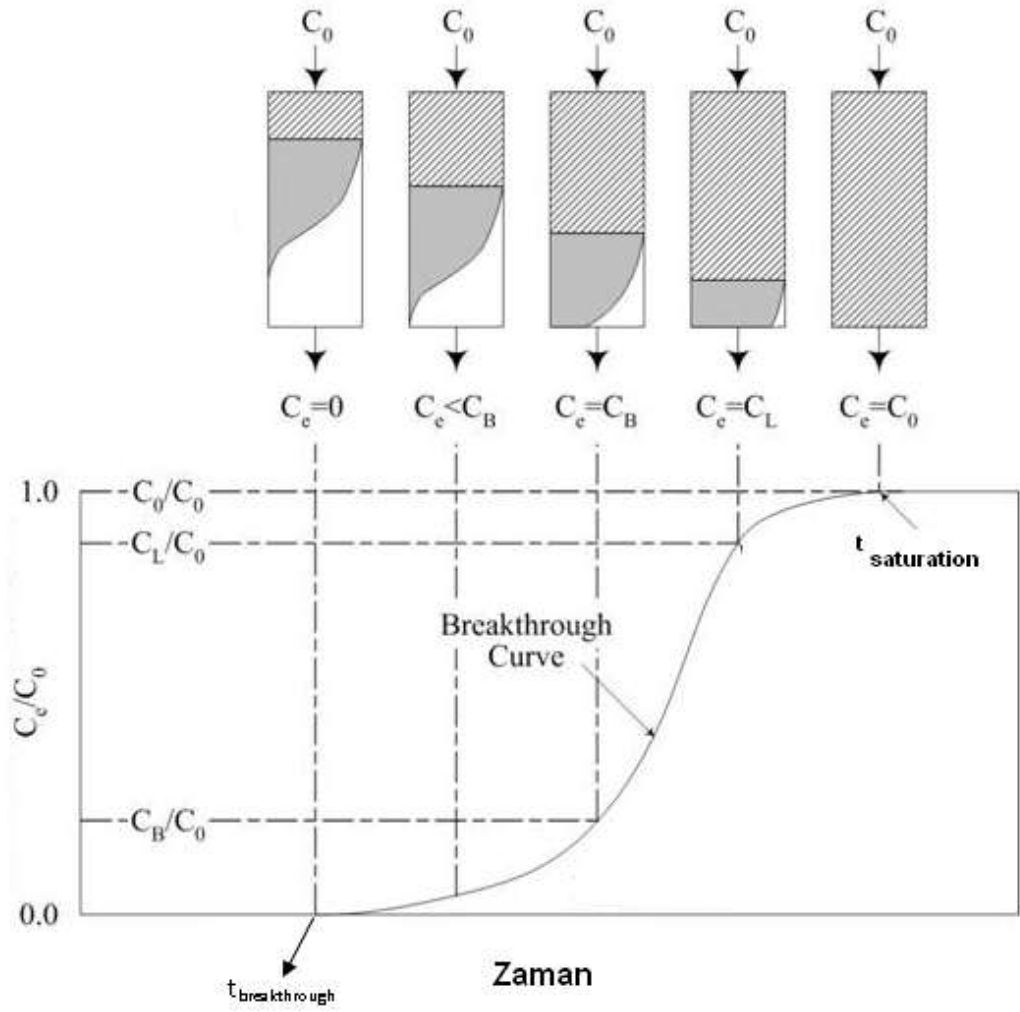
Dinamik adsorpsiyon çalışmalarında en çok kullanılan yöntem dolgu yataklı bir adsorbent kolonu üzerinden belirli konsantrasyondaki gaz akımını geçirilmesi ve

kolonun girişinde ve çıkışında adsorplanan maddenin konsantrasyonunun bir gaz analizörü yardımıyla bulunması şeklindedir. Tipik bir dinamik adsorpsiyon çalışmasında çıkış gaz akımı zamana bağlı olarak kaydedilir ve elde edilen grafikten konsantrasyonunun sabit değerden artışa geçtiği nokta olan (breakthrough point), $t_{\text{breakthrough}}$, ve giriş akımındaki gaz konsantrasyonunun çıkış akımındakine eşit olduğu doyum (saturation) noktası, $t_{\text{saturation}}$, değerleri bulunur. Şekil 2.1 de genel olarak verimlik eğrisi (breakthrough curve) görülmektedir.



Şekil 2.1. Örnek verimlilik eğrisi

Kesikli çizgiler boş kolonun verimlilik eğrisini, kesiksiz çizgi ise kolon içinde adsorbent varlığında elde edilen verimlilik eğrisini göstermektedir. İki eğri arasında kalan bölgenin alanı ise adsorplanan maddenin miktarı ile orantılıdır. Dolgulu kolonlarda adsorpsiyon kolon girişinde başlar ve tüm kolon boyunca devam eder. Tüm dinamik koşullarda dolgu kolonlar kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında kolon temel olarak iki kısımda incelenmektedir. Bunlardan ilki denge kısmı (equilibrium zone) ve diğeri ise adsorpsiyon kısmıdır (mass transfer zone). Denge kısmında adsorplanan maddenin katı yüzeyindeki konsantrasyonu ile gaz fazındaki konsantrasyonu denge halindedir ve herhangi bir kütle transferi gerçekleşmez. Adsorpsiyon kısmında ise katı faz yüzeyindeki adsorplanan maddenin konsantrasyonu henüz dengeye ulaşmamıştır ve kütle transferinin gerçekleştiği kısım bu kısımdır. Bu kısımlar sabit değildir ve deney süresince yüzeyin doygunluğu artarak denge kısmının kolondaki oranı giderek artar ve $t_{\text{saturation}}$ anında tüm kolon dengeye ulaşır. Bu kısımlar şematik olarak aşağıda şekil 2.2 de görüldüğü gibidir:



Şekil 2.2 . Dolgulu bir kolonda Denge (Equilibrium zone) kısmı ve adsorpsiyon (Mass transfer zone) kısmı

Adsorpsiyon kısmının uzunluğu kolonun uzunluğuna, adsorbent ve adsorplanan maddenin türüne, akış hızına ve maddenin giriş konsantrasyonuna bağlı olarak değişebilir. Dolayısıyla $t_{breakthrough}$ ve $t_{saturation}$ da adsorpsiyon kısmının uzunluğuna göre değişecektir.

Denge durumunda adsorpsiyon kapasitesi kolon boyunca kütle denliğine göre bulunur. Bilindiği gibi adsorpsiyon koşullarında reaksiyon gerçekleşmeyeceği için kolona giren kütle ve kolondan çıkan kütle arasındaki fark adsorplanan maddenin miktarına eşittir. Şekil 2.3 de görülen alan adsorplanan maddenin miktarı ile doğru orantılıdır.



$$m_{in} - m_{out} = \frac{dm_{adsorplana}}{dt} \quad (1)$$

$$V \times C_0 - V \times C_{(t)} = \frac{dm_{ads}}{dt} \quad (2)$$

$$V \times C_0 \left(1 - \frac{C_{(t)}}{C_0} \right) = \frac{dm_{ads}}{dt} \quad (3)$$

Yukarıdaki eşitlikler gram adsorbent başına düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

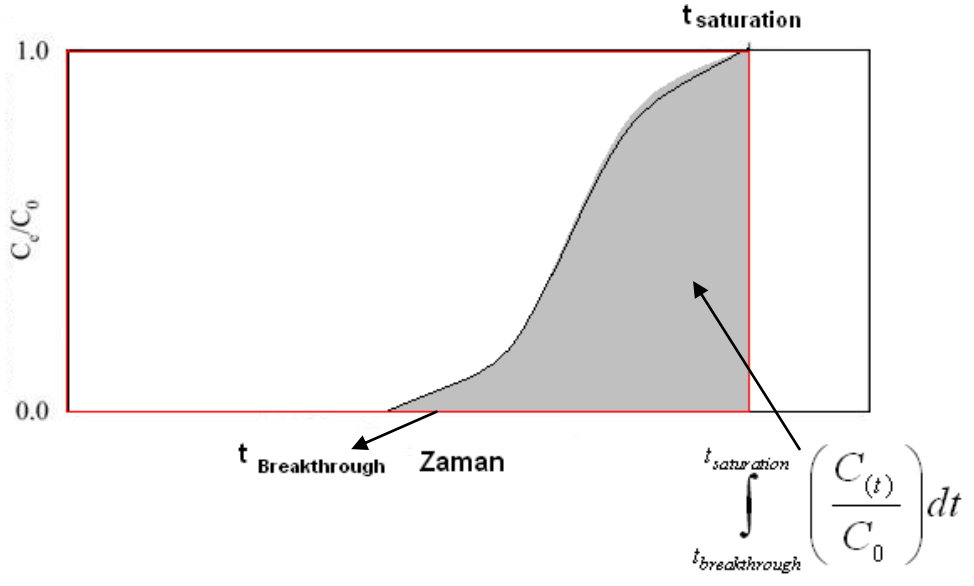
$$\frac{V \times C_0}{M_{adsorbent}} \left(1 - \frac{C_{(t)}}{C_0} \right) dt = dm_{ads} \quad (4)$$

Her iki tarafın integrali alındığında gram adsorbent başına adsorplanan miktar hesaplanmış olur.

$$\frac{V \times C_0}{M_{adsorbent}} \int \left(1 - \frac{C_{(t)}}{C_0} \right) dt = \int dm_{ads} \quad (5)$$

$$\frac{V \times C_0}{M_{adsorbent}} \left(\int (1) dt - \int \left(\frac{C_{(t)}}{C_0} \right) dt \right) = \int dm_{ads} \quad (6)$$

$$\frac{V \times C_0}{M_{adsorbent}} \left(1 \times t_{saturation} - \int_{t_{breakthrough}}^{t_{saturation}} \left(\frac{C_{(t)}}{C_0} \right) dt \right) = m_{ads} \quad (7)$$



Şekil 2.3. Birim adsorbent başına Adsorplanan madde miktarının hesaplanması

3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Chitosan/Kil Adsorbent Sistemlerin Geliştirilmesi:

3.1.1. Materyal

3.1.1.1. Ham kil:

Ham kil olarak doğada bol miktarda bulunan smektit türü montmorillonit kullanılmıştır. Türkiye'nin Tokat yöresine ait killer Süd-Chemie Türkiye (A.Ş.) tarafından sağlanmıştır. Ham Kil > %98 Montmorillonit içeriği ile yüksek saflığa ve 108 meq/g kation değişim kapasitesine (CEC) sahiptir.

3.1.1.2. Biyopolimer:

Biyopolimer olarak doğada bol miktarda bulunan polisakkarit türü chitosan kullanılmıştır.

3.1.1.3. CVOCs:

Endüstriyel olarak en çok kullanılan bu nedenle çıkış gaz akımlarında çoklukla bulunan ve geri kazanımı değerli olan CVOCs olarak DCE (dikloroetilen) kullanılmıştır.

3.1.2. Kil montmorillonit (Na-MMT) hazırlanması

Ham kili homoiyonik hale getirmek için öncelikle 1 M NaCl çözeltisi 0,1 g / L kil olacak şekilde kil üzerine eklendi. Hazırlanan süspansiyon 60 °C 3 saat karıştırıldı ve bu işlemler sonucu homoiyonik hale gelmiş olan kil santrifüj edilerek süspansiyondan ayrıldı ve Cl⁻ iyonları kalmayınca dek saf su ile yıkandıktan sonra 110°C 'de kurutuldu (M.E. Gyftopoulou, et al., 2005)

3.1.3. Chitosan/Na⁺-Mt (Ch/Mt) Hazırlanması

Chitosan/Kil hibrit yapıların hazırlanmasında yukarıdaki yöntem ile hazırlanan Na iyon değişimli montmorillonite tipi kil ve yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek deasetilasyon derecesine sahip chitosan kullanıldı. Chitosan çözeltileri uygun miktardaki polisakkaritlerin %2 lik asetik asitte çözünmesiyle hazırlandı. Daha sonra hazırlanan çözeltinin pH'sı kil süspansiyonuna eklenmeden önce 1M NaOH ile 4.9 a ayarlandı. Farklı yükleme oranlarına sahip chitosan/kil biyopolimeri hazırlamak için kil süspansiyonuna değişen oranlarda chitosan eklendi. Elde edilen karışım 24 saat boyunca 60°C lik su banyosunda karışmaya bırakıldı. Bekletilen süspansiyon ortamdaki fazla asetatı gidermek için su ile yıkandı ve 48 saat boyunca 60°C de kurutuldu (J.-H. An, S. Dultz.,2007)

İncelenen parametreler:

Chitosan/Kil oranı

<u>Kullanılan kil (gr)</u>		<u>Chitosan gr (100 ml de)</u>
1gr	/	0.01 gr
1gr	/	0.05 gr
1gr	/	0.1 gr
1gr	/	0.3 gr
1gr	/	0.5 gr

Toplam katı / çözelti oranı, en iyi karakterizasyon özelliğine sahip Chitosan/kil oranı sabit tutularak değişimi incelenmiştir.

<u>Kullanılan kil (gr) / Chitosan gr</u>	<u>Çözelti Hacmi</u>
1gr / 0.1 gr	(100ml)
1gr / 0.1 gr	(300ml)
1gr / 0.1 gr	(500ml)

3.1.4. Chitosan/Asit aktif Na-Mt (Ch/Mt-AA) Hazırlanması

Chitosan interkalasyon işlemi öncesinde Na-MMT ye belirli asit / kil ve asit konsantrasyonunda 4 saat süreyle H₂SO₄ çözeltisiyle asit aktivasyon işlemi yapıldı. Asit aktivasyon işlemi sırasında Asit / Na-MMT oranı ve asit konsantrasyonu parametre olarak incelendi.

Chitosan/asit aktif MMT nanokompozitlerin hazırlanması için 1 gr asit ile aktifleştirilmiş kil ve 0.1 g Chitosan 100 ml 1 M asetik asit içerisinde çözülür. Elde edilen çözelti vakum etüvünde 3saat bekletilerek hava kabarcıklarının uzaklaştırılması sağlandı. Elde edilen vizkoz sıvı 1M NaOH ile pH ı 4.9 a ayarlandı. Elde edilen karışım 24 saat boyunca 60°C lik su banyosunda karışmaya bırakıldı. Bekletilen süspansiyon ortamdaki fazla asetati gidermek için su ile yıkandı ve 48 saat boyunca 60°C de kurutuldu. (M.in-Y. Chang, R-S. Juang,2005)

3.1.4.1. İncelenen parametreler:

Asit aktivasyon işlemi 0.1M; 0.3M; ve 0.5M asit konsantrasyon değişimlerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir asit konsantrasyonunda yukarıda bahsedilen Ch/Mt sistemlerinde olduğu gibi gerçekleştirilmiştir.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları:

3.2.1. X-Ray Diffraksiyon Analizleri

X-ray analizleri Philips Analytical marka X-Pert model difraktometrede Cu K α radyasyonu kullanılarak 1,54 Å dalga boyunda $2\theta = 2^\circ$ ile 80° arasında $0,034^\circ / s$ hızla Ni filtre kullanılarak yapıldı. Basal aralık d-001 değerlerinde hesaplanmaktadır.

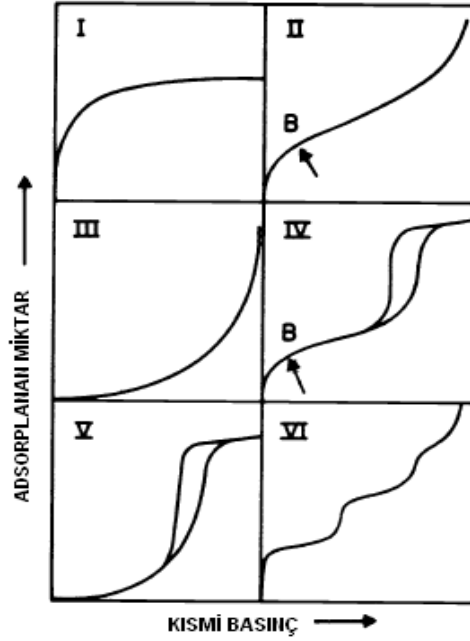
3.2.2. XRF Analizleri

XRF ölçümleri Spektro IQ II cihazı ile lityum borahidrat ile seyreltme yapılarak hazırlanan 40 mm disklerle yapılmaktadır. Seyreltme tüm örnekler için 1 gr örnek /için 7 gr Lityumbora hidrat kullanılarak yapılmaktadır.

3.2.3. N₂-Adsorpsiyon/Desorpsiyon Analizleri

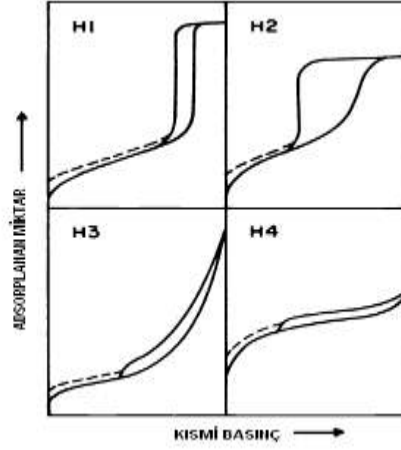
77 K' de azot adsorpsiyonu ile gözenekli maddeler için çok önemli özellikler olan yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, gözenek dağılımı ve gözenek tipi gibi veriler elde edilebilmektedir. Adsorbent yüzeyi ve gözenekliliği CVOCs adsorpsiyonu ile doğrudan bağıntılı olduğundan adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli faktörlerdir.

Adsorpsiyon izotermlerinden IUPAC in sınıflandırmasına göre gözenekli yapının gözenekliliği belirlenebilir. IUPAC sınıflandırmasında temel olarak 6 farklı izoterm şekline göre yapının mikro, mezo ve makro gözenek yapısına sahip olup olmadığı belirlenir (Şekil 3.1). IUPAC tanımına göre I. tür izoterm mikro gözenekli, IV. Tip izoterm ise mezo gözenekli yapıların karakteristiğidir (S. Storck et al.,1998)



Şekil 3.1. IUPAC göre adsorpsiyon izotermine göre sınıflandırılması (Pure & App. Chem., Vol. 57, No. 4, pp. 603—619, 1985)

İzotermlerden elde edilebilecek bir diğer önemli veri ise IUPAC a göre adsorpsiyon / desorpsiyon izotermelerinin şekline göre gözenek şekli belirlenebilmektedir. IUPAC e göre 4 farklı şekline göre adsorpsiyon-desorpsiyon histerisi Şekil 3.2 deki gibidir.



Şekil 3.2 IUPAC göre adsorpsiyon izotermine göre gözenek şeklinin sınıflandırılması (Pure & App. Chem., Vol. 57, No. 4, pp. 603—619, 1985)

Geliştirilen Chitosan /kil PLNs sistemlerin spesifik yüzey alanları (BET), mikro-mezo gözenek boyut dağılımları, gözenek hacmi dağılımları ve ortalama gözenek çapı boyutları azot gazı adsorpsiyonu ile standart volumetrik metot ile Quantochrome Autosorp 1 MP cihazı ile sıvı azot sıcaklığında, $P/P_0 = 0,0001$ ile $0,99$ aralığında adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinden yararlanarak belirlenmektedir. Bu özelliklerin belirlenmesinde BET yüzey alanını, BJH model gözenek boyut dağılımını, t-plot mikro gözenek yüzey alanının belirlenmesinde ve silindirik gözenek şekli göz önüne alınarak ortalama gözenek çapı cihazın programı yardımıyla hesaplanmaktadır.

3.2.4. FTIR(Fourier Infrared Spectra) Analizleri

FTIR analizlerinde örnekler tüm adsorbe olmuş suyun uzaklaştırılması için 120°C kurutulmuştur. 1 mg örnek 100 mg KBr ile birlikte pelet haline preslenmektedir. Her bir örnek için spektrum $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ çözünürlükte alınmaktadır. Ölçümler Perkin-Elmer 1760X marka Fourier Transform İnfrared spektrometrede gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. TGA(Thermal gravimetric Analysis) Analizleri

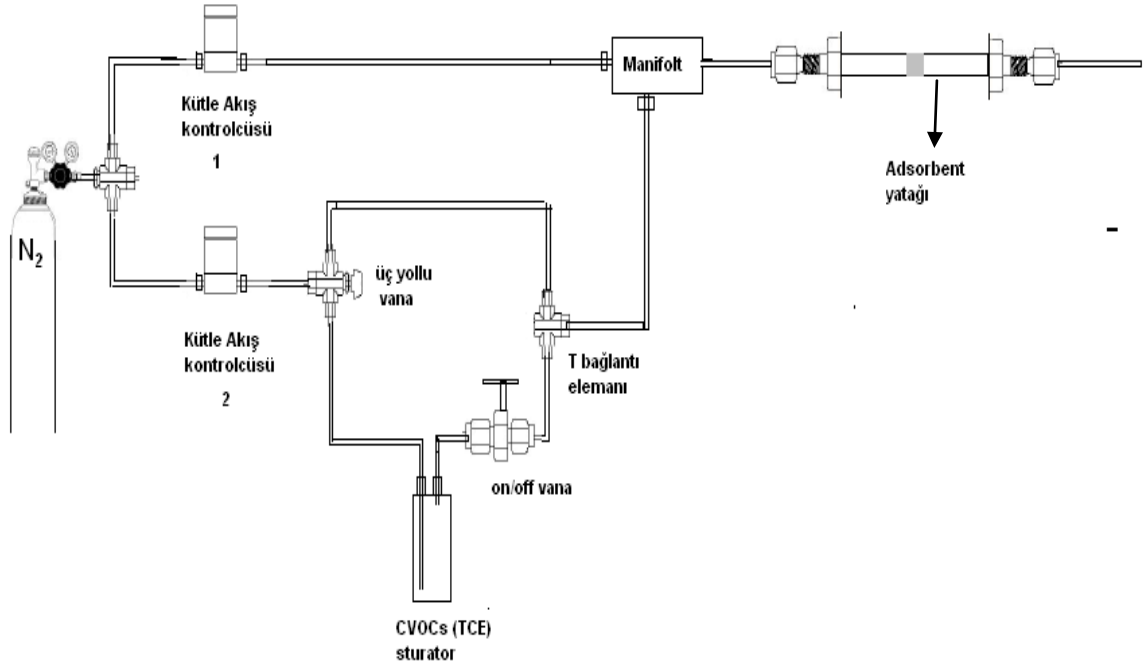
Geliştirilen en iyi nanokompozitlerin ve saf chitosanın termal gravimetrik analizleri (TGA) N₂ akışı altında 30-800⁰ C aralığında Perkin Elmer TG analizöründe gerçekleştirildi.

3.2.6. SEM(Scanning Electron Microscope) Analizleri

En iyi nanokompozit örneklerin SEM görüntüleri JSM-7600 F FEG model cihazda 15,0kV da gerçekleştirildi.

3.2.7.Dinamik Adsorpsiyon Çalışmaları

Uçucu organik bileşenlerin (CVOCs) dinamik adsorpsiyon deneyleri şekil 3.3 'de görülen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Azot gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır ve toplam akış hızı 250 ml/dakika olarak tutulmuştur. Adsorpsiyon kapasiteleri belirli sıcaklıklarda elde edilen verimlilik eğrilerinden (breakthrough curve) elde edilmiştir. Bu veriler sistemde örnek bölmesine yerleştirilen adsorbent üzerinden geçirilecek gaz karışımı (Taşıyıcı gaz + CVOC buharları) ile değişik sıcaklıklarda zamana bağlı adsorplanan miktarların ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğinde gaz akış hızlarının ve CVOCs konsantrasyonunun hassas olarak kütle akış kontrolörler ile ayarlanmıştır. Buhar doyurma kabından sonraki boru hatları ve gaz karışma kabı (manifold) ısıtmalı olup, bu şekilde uçucu organik bileşiğin boru hattında yoğuşması engellenmiştir.



Şekil 3.3 Adsorpsiyon /desorpsiyon deneylerinde kullanılan deney düzeneği

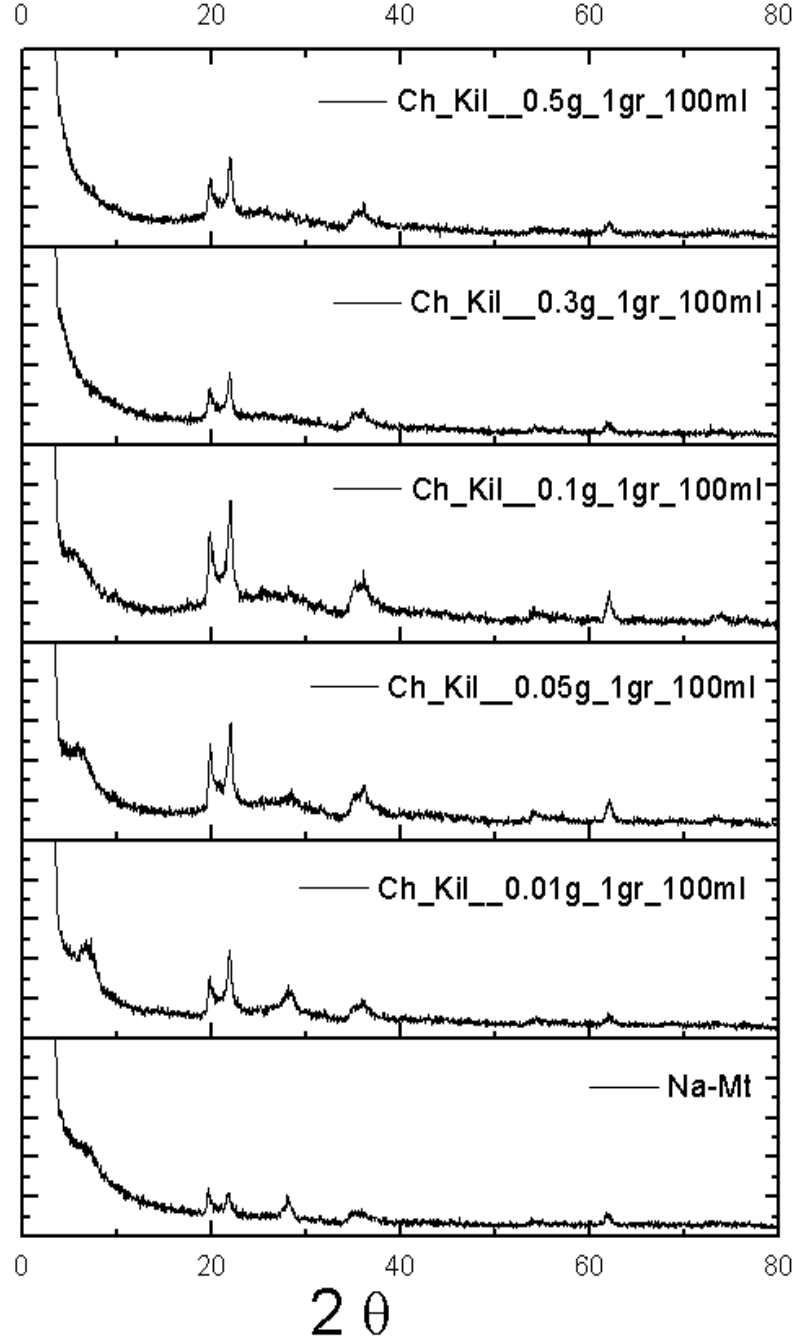
Adsorpsiyon deneylerinde taşıyıcı azot gazı (N_2) doyurma kabı (saturator) yardımıyla DCE ile doyurulmuş ve yine azot gazı ile seyreltilerek elde edilen istenilen ppmv seviyesindeki gaz akımı adsorbent üzerine gönderilmiştir (üç yollu vana saturator yönünde açık ve on/off vana açık konumda). Giriş ve çıkış akımlarındaki DCE'nin konsantrasyonları GC (gaz kromatografi cihazı) ile ölçülerek verimlilik eğrileri (breakthrough curve) elde edilmiştir. Bu eğriler yardımıyla bileşen konsantrasyonunun adsorbent üzerinden geçtikten sonraki konsantrasyonunun sabit değerden artışa geçtiği nokta olan (breakthrough point), $t_{breakthrough}$, ve giriş akımındaki konsantrasyonunun çıkış akımındakine eşit olduğu doygunluk (saturation) noktası, $t_{saturation}$, değerleri bulunur.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Chitosan/Kil Adsorbent Sistemlerin Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. XRD Analizler

Şekil 4.1 de Homoiyonik Kil ve . Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler için $2\theta = 2-80^\circ$ arasında XRD spektrumları görülmektedir. Kil minerallerinde $2\theta=6-7$ arasındaki pik kilin 001 difraksiyonunda basal aralık değerini vermektedir (P. Canizares et al., 1999; J.L. Valverde et al., 2002). Bu pik, kil ara tabakalarına büyük moleküllerin girmesi (interkalasyonu ile), dolayısıyla basal aralığın artmasıyla daha düşük açılara (sola doğru) kayar. Şekil 4.1 de görüldüğü gibi $2\theta = 19,8^\circ, 35^\circ, 62^\circ$ montmorillonit türü killerin yapısal pikleridir. Spekturumlarda görülen $2\theta = 26,6^\circ$ kil içerisinde bulunan kuartzta, $2\theta = 19,8^\circ$ ise cristobalite ait piklerdir (S. Zuo, R. Zhou, (2006); B. G. Mishra, G. R. Rao (2004); P. Yuan et al., (2006))



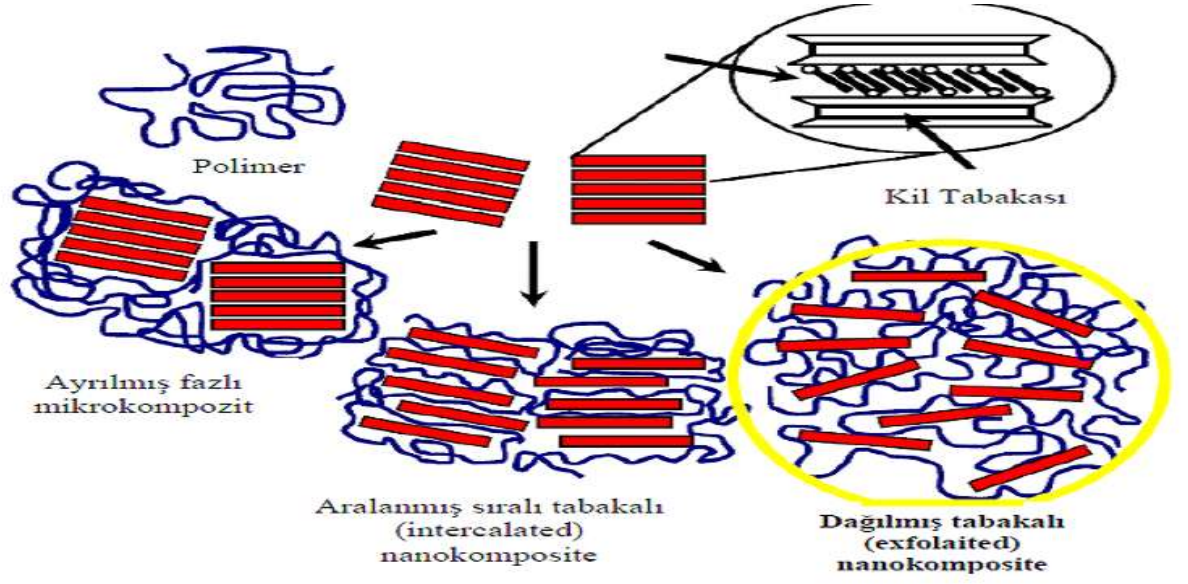
Şekil. 4.1 . Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler için XRD spektrumları
Chitosan interkalasyonu sonrasında şekil 4.1 ve tablo 4.1 de görülebileceği gibi basal aralık değerlerini gösteren pikler kullanılan chitosan miktarı ile orantılı olarak sola doğru kaymış yani basal aralık değerleri artmıştır . Ayrıca 0.3 gr ve 0.5 gr Chitosan kullanılan örneklerde basal aralık değerini gösteren pik gözlemlenememiştir. Hazırlanan örneklere ait basal aralık değerleri Tablo 4.1 de görülmektedir.

Tablo 4.1 Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler için basal aralık değerleri

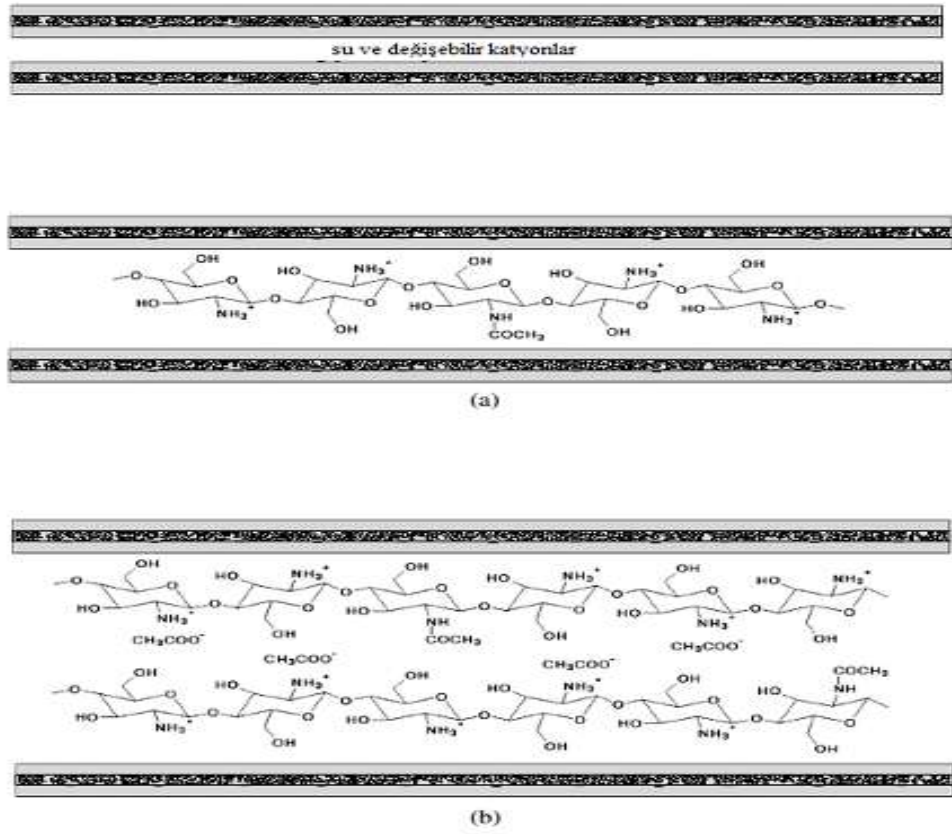
	2θ	Basal aralık değeri
Na-Kili	7.264	12.16
Ch_Kil__0.01g_1gr_100ml	6.802	12.98
Ch_Kil__0.05g_1gr_100ml	5.779	15.28
Ch_Kil__0.1g_1gr_100ml	5.317	16.61
Ch_Kil__0.3g_1gr_100ml	gözlemlenememiştir	-
Ch_Kil__0.5g_1gr_100ml	gözlemlenememiştir	-

Polimer/ kil kompozitlerde temelde iki tür kompozit oluşmaktadır. Bunlar aralanmış tabakalı nanokompozit (Intercalated) yapı ve dağılmış tabakalı nanokompozit (Exfoliated) yapılarıdır . Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların paralel düzenlerinin bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapı aralanmış tabaka yapısına sahip nanokompozittir (intercalated). Dağılmış tabakalı nanokompozit yapı (exfoliated), polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer yapı içinde tek tek dağıldığı nanokompozitlerdir. XRD sonuçlarından şekil 5.1 den görülebileceği gibi 0.01; 0.05 ve 0.1 gr chitosan kullanıldığı Ch/Mt nanokompozit yapılarda basal aralık değeri gözlemlenebilmiş ve tabakalı kil yapısı korunmuştur. Bu örnekler aralanmış tabakalı nanokompozit (Intercalated) yapı olarak karşımıza çıkmaktadır. Fakat 0.3 gr ve 0.5 gr chitosan kullanıldığı Ch/Mt yapılarda ise basal aralık değerleri ve bunlara ait pikler gözlemlenememiştir. Bu örneklere ait XRD- spektrum sonsuzdan (Difüze-XRD spektrumu) gelmekte yani yapının delaminasyona uğradığını göstermektedir (P.Yuan et al., 2006; K.V. Bineesh et al., 2009). Delaminasyon olması durumunda geliştirilen sistemler, dağılmış tabakalı nanokompozit yapı (exfoliated) olabilir.

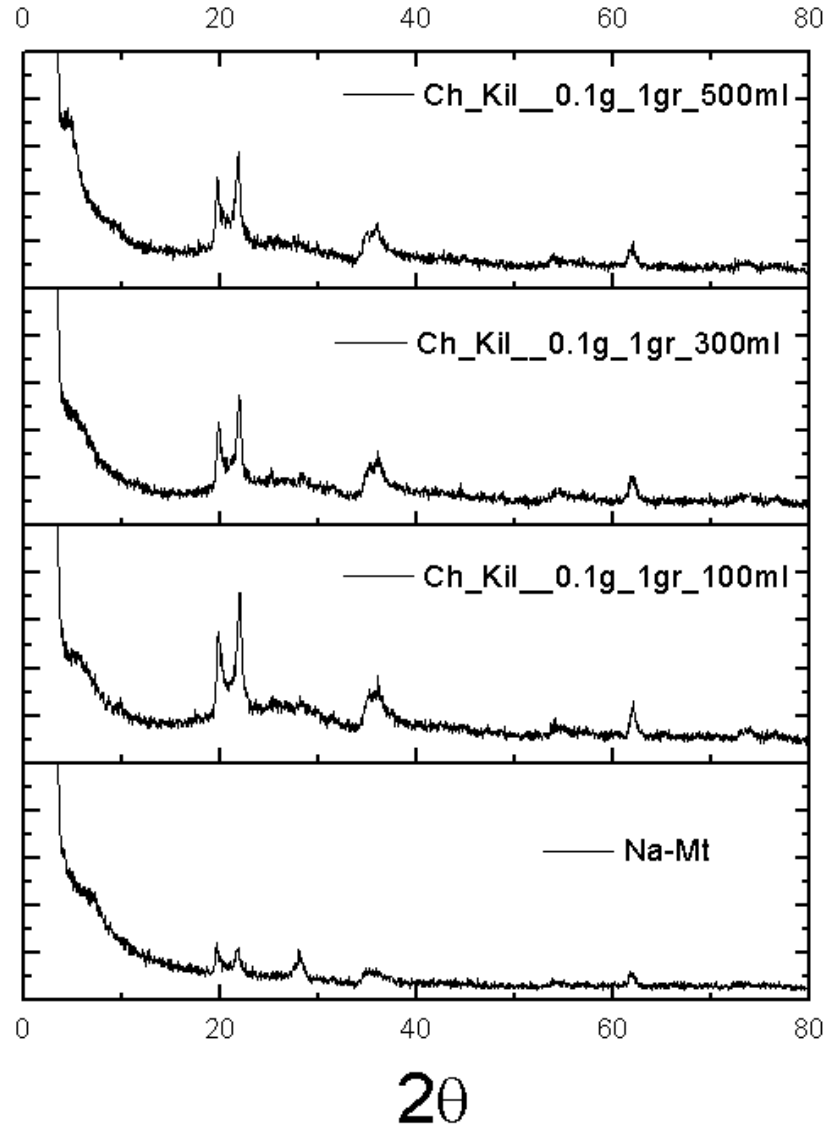
Olası yapılar şekil 4.2 de görülmektedir. Ayrıca chitosan kil nanokompozitlerin oluşumu şekil 4.3 de görülmektedir.



Şekil 4.2 .Polimer kil kompozitlerin oluşumu



Şekil 4.3 Chitosan kil kompozitlerin oluşumu.

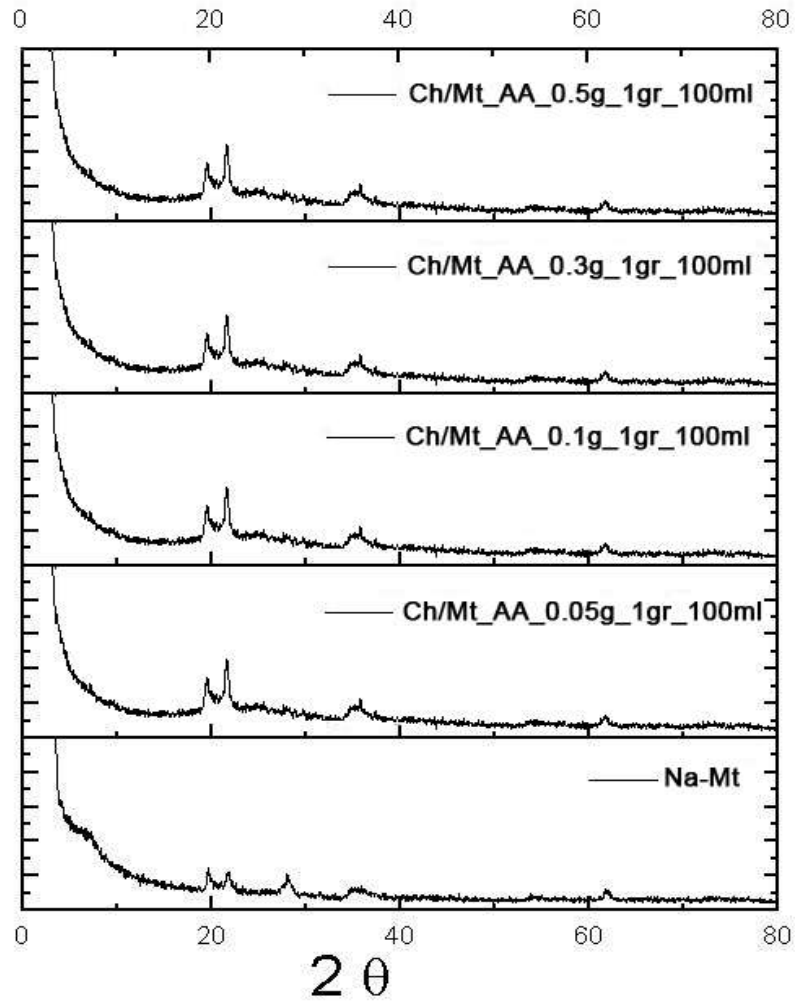


Şekil. 4.4 . Toplam katı/Çözelti oranının parametre olarak incelendiği örnekler için XRD spektrumları

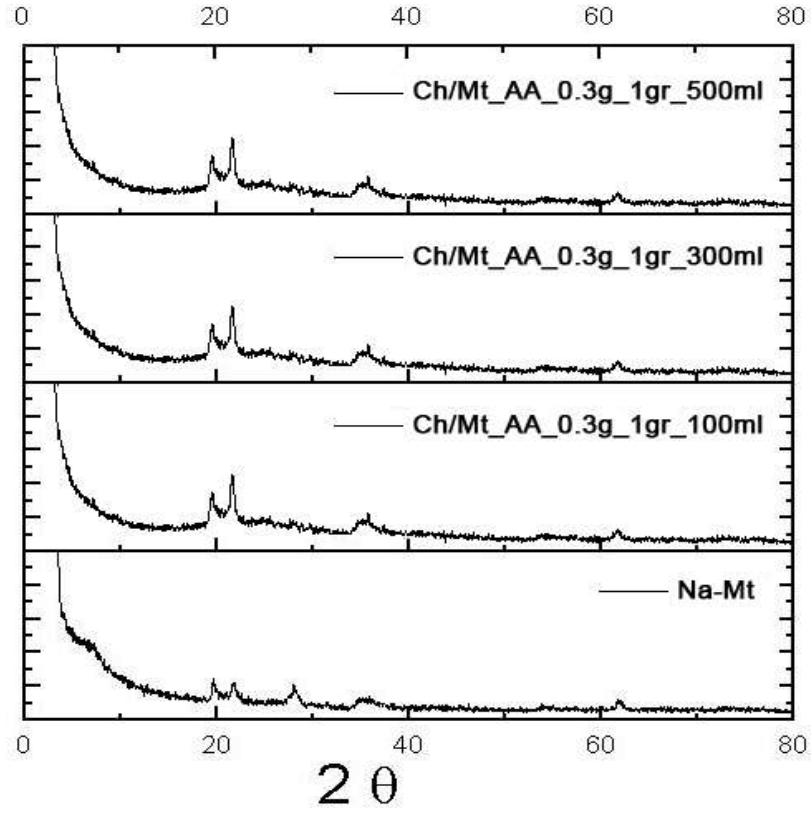
Tablo 4.2 Toplam katı /çözelti oranının parametre olarak incelendiği örnekler için basal aralık değerleri

	2θ	Basal aralık değeri
Ch_Kil_0.1g_1gr_100ml	5.317	16.61
Ch_Kil_0.1g_1gr_300ml	5.185	17.03
Ch_Kil_0.1g_1gr_500ml	4.723	18.69

Şekil 4.4 homoiyonik kile . Toplam katı /çözelti oranının parametre olarak incelendiği örnekler için $2\theta = 2 - 80^\circ$ arasında XRD spektrumları görülmektedir. Hazırlanan örnekler için ait basal aralık değerleri Tablo 4.2 de görülmektedir. Çözelti miktarının artışı ile orantılı olarak basal aralık değerlerini gösteren pikler sola doğru kaymış ve basal aralık değerleri artmıştır. Tüm örneklerde basal aralık değerinin gözlemlenmesi tüm örneklerin aralanmış tabakalı nanokompozit (Intercalated) yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



A



B

Şekil 4.5 Ch/Mt-AA için XRD spektrumları A) Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler B) Toplam katı/ çözelti oranını parametre olarak incelendiği örnekler

Şekil 4.5 (A,B) de asit aktivasyonlu chitosan/kil (Ch/Mt-AA) adsorbent sistemlerin parametrik XRD-spektrumları görülmektedir(Burada tüm parametrik Ch/Mt-AA örneklerde difüze XRD- spektrumları elde edildiğinden örnekleme olsun diye sadece 0.3 M asit aktivasyonlu sistemde parametrik spektrumlar gösterilmiştir). Aynı grafikte yine Na-Mt spektrumu da verilmektedir. Grafiklerde görüldüğü gibi, tüm örneklerde d(001) karakteristik pik tamamen kaybolarak tüm spektrumlar sonsuzdan gelmektedir(difüze XRD spektrumları). Yani Ch/Mt-AA ile tabakaların delamine olduğu dolayısıyla dağılmış nanokompozit (exfoliated) yapılar elde edilmiştir. Bu durum asit aktivasyonlu kil ile chitosan interaksiyonun kuvvetli olduğunu, aratabakaların Na-Mt ye ve Ch/Mt örneklerine göre daha çok açılmış olan asit aktivasyonlu kilde chitosan interkalasyonu ile aratabakaların delamine olması kolaylaşarak dağılmış yapı tüm örneklerde elde etmek mümkün olabilmektedir.

Basal aralık değerleri, tüm örneklerde kil polimer yapı içinde delamine olarak dağıldığından, gözlemlenememiştir. Asit aktivasyon işlemiyle chitosan ve çözelti miktarından bağımsız olarak, dağılmış poimer/kil nanokompozit yapılar elde edilmiştir.

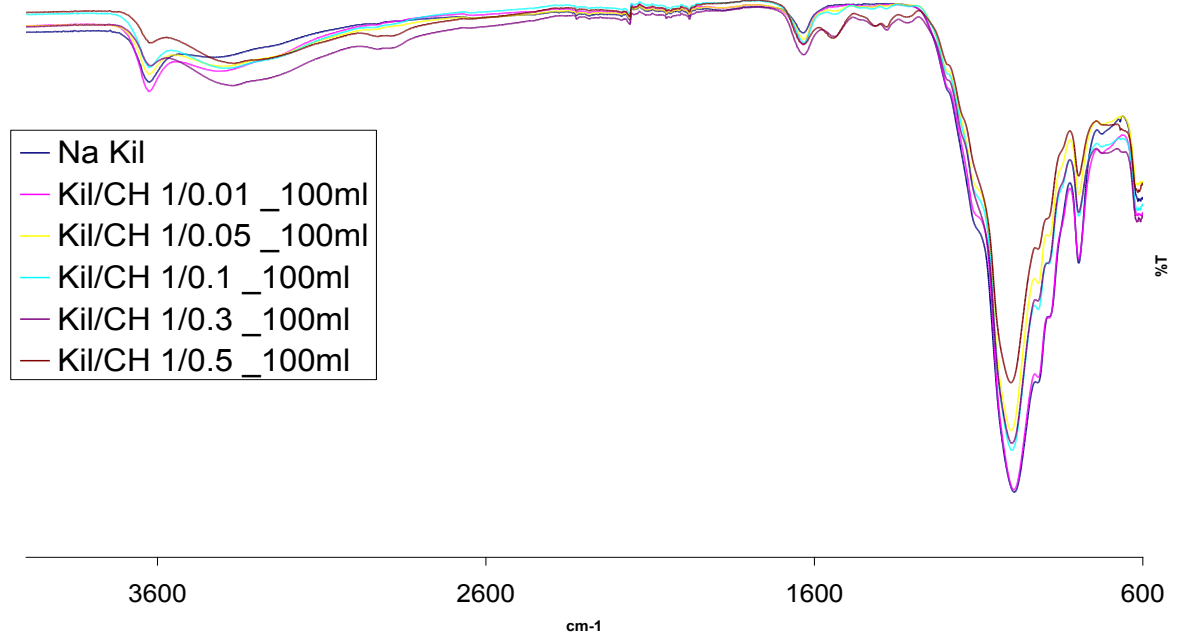
4.1.2. XRF Analizleri

XRF den alınan verilere göre kil yapısında Na iyon değişiminden önce ve sonra bulunan oksit türlerinin 1 gram örnekte kütlece yüzde miktarları *Tablo 5.3 de* görülmektedir. İyon değişiminden sonra kil yapısında değişebilir olan Ca ve K gibi metaller Na ile yer değiştirmiş ve kütlece miktarları eser düzeye inmiştir. Tabakalar da bulunan (oktahedral tabakatada) Al, Fe ve Mg gibi metallerin miktarları iyon değişiminden sonrada sabit kalmıştır. İnterkalasyon işleminden sonra bu metallerin değişmemesi kil tabaka yapısının korunduğunu gösterir. İyon değişiminden sonra yapıda Cl çok azda olsa kalmıştır fakat bu miktar çok düşüktür.

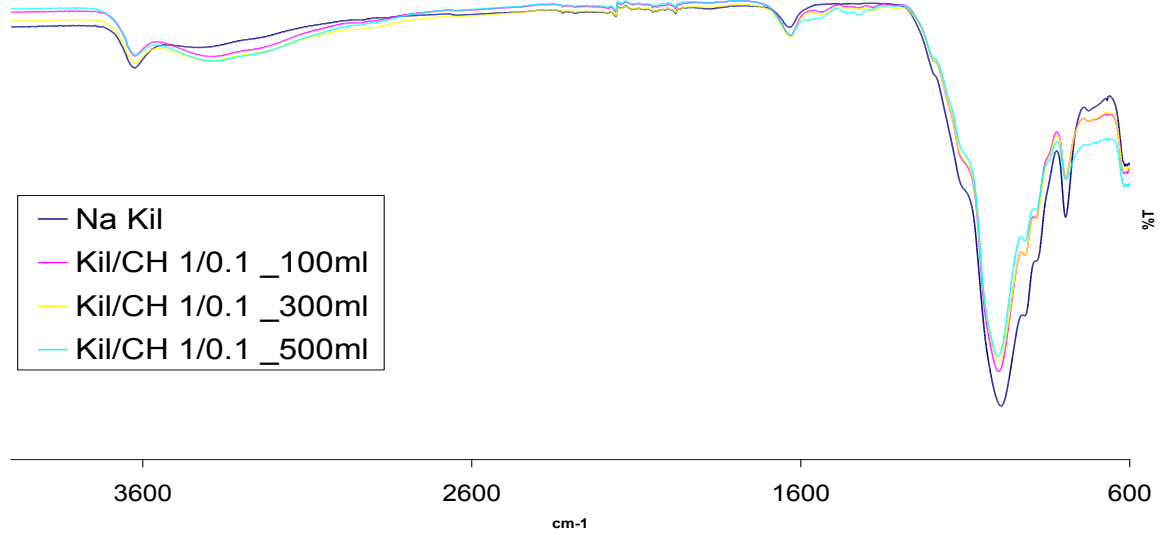
Tablo .4.3 Homoiyonik kil XRF sonuçları

Oksit Türü	Na iyon değişiminden Önce	Na iyon değişiminden Sonra
	%wt	%wt
Na ₂ O	1.4	2.38
MgO	3.4	3.44
Al ₂ O ₃	18.45	18.82
SiO ₂	62.1	62.14
K ₂ O	0.47	0.22
CaO	1.6	0.19
TiO ₂	0.32	0.34
Fe ₂ O ₃	4.2	4.16
Cl	-	0.03
Al/Si	0.3	0.3
Fe/Si	0.07	0.07
Mg/Si	0.06	0.06

4.1.3. FTIR Analizleri



Şekil 4.6. Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler için FTIR spektrumları



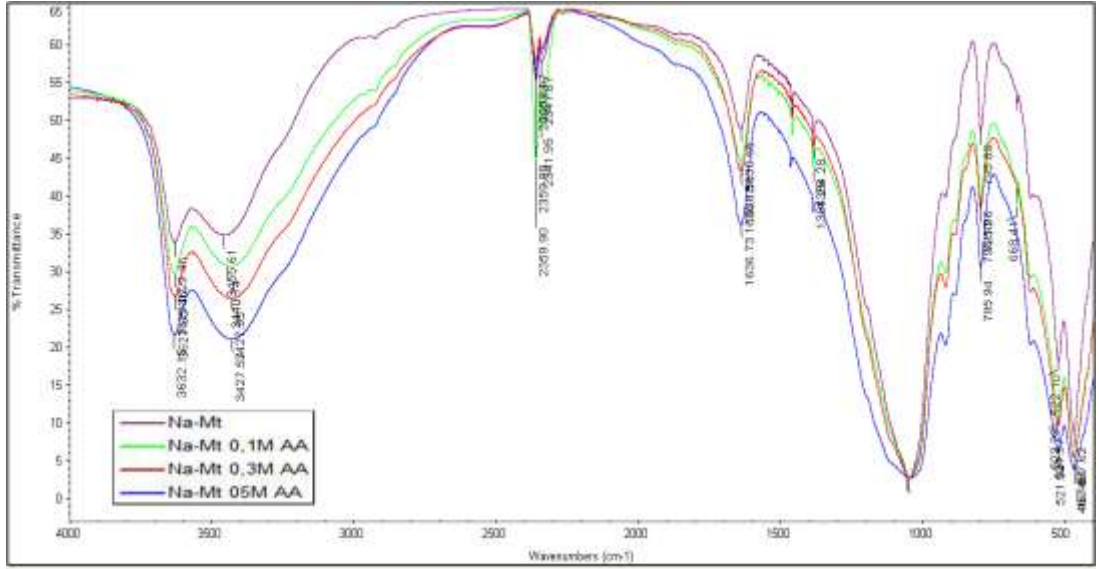
Şekil 4.7. Toplam katı/Çözelti oranının parametre olarak incelendiği örnekler için FTIR spektrumları

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 de Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler ve toplam katı/Çözelti oranının parametre olarak incelendiği örnekler için FTIR spektrumları verilmektedir.

Tüm Ch/Mt yapılarında kil yapısına ait 1024cm^{-1} civarında görülen pik Si-O-Si yüzeyindeki asimetrik gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1637 cm^{-1} civarındaki band suyun bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2400 cm^{-1} de kimi örneklerde absorpsiyon kimi örneklerde geçirgenlik olarak gözlenen küçük piklerin FTIR ölçümlerinin yapıldığı ortamdaki CO_2 miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. OH gerilme bandına ait pikler 3441 cm^{-1} ve 3631 cm^{-1} de görülmektedir.

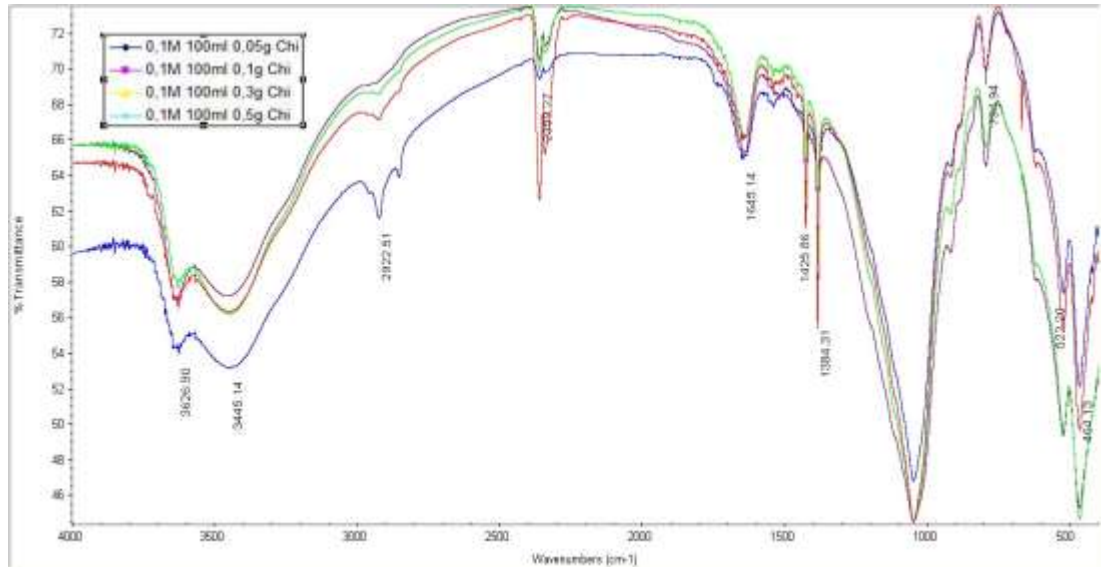
1548 cm^{-1} de chitosandaki protonlanmış amin ($\text{NH}_3^+ \text{Ac}$) gruplarına ait pik chitosan ile muamele edilmiş tüm örneklerde görülmektedir. Sabit tutulan kil miktarına göre interkale edilen chitosan miktarı arttıkça bu piklerin şiddetleri artmıştır. Yine tüm örnekler için 1424cm^{-1} ve 1385cm^{-1} civarında görülen pikler sırasıyla interkale chitosandaki metil ve metilen gruplarına ait C-H bükülme titreşimlerine aittir. Kil/ Ch 1gr/0.01 g ve 1gr/0.05gr olan örneklerde bu piklerin şiddeti oldukça küçük iken chitosan miktarı arttıkça piklerin şiddetinde de artma meydana gelmiştir.

0,1M; 0,3M ve 0,5M konsantrasyon değişimlerinde asit aktivasyon işlemine tabi tutulan Na-Mt ve Na-Mt nin kendisine ait FTIR spektrumları Şekil 4.8 de verilmektedir. Görüldüğü gibi asit aktivasyon işlemi FTIR spektrumlarında Na-Mt spektrumuna göre bazı değişikliklere oluşturmuştur. 1024cm^{-1} civerındaki Si-O-Si piki asit konsantrasyonu arttıkça bir miktar sola kayarak 1046 ve 1056cm^{-1} değerlerine ulaşmıştır. OH gerilme bandı ise asit aktivasyonla asit konsantrasyonu 0,1 M, 0,3 M ve 0,5M değerlerinde arttıkça 3441 değerinde olan sırasıyla 3455 , 3460 , 3468cm^{-1} civarlarına 3631cm^{-1} değerinde olan 3632cm^{-1} civarına kaymıştır.

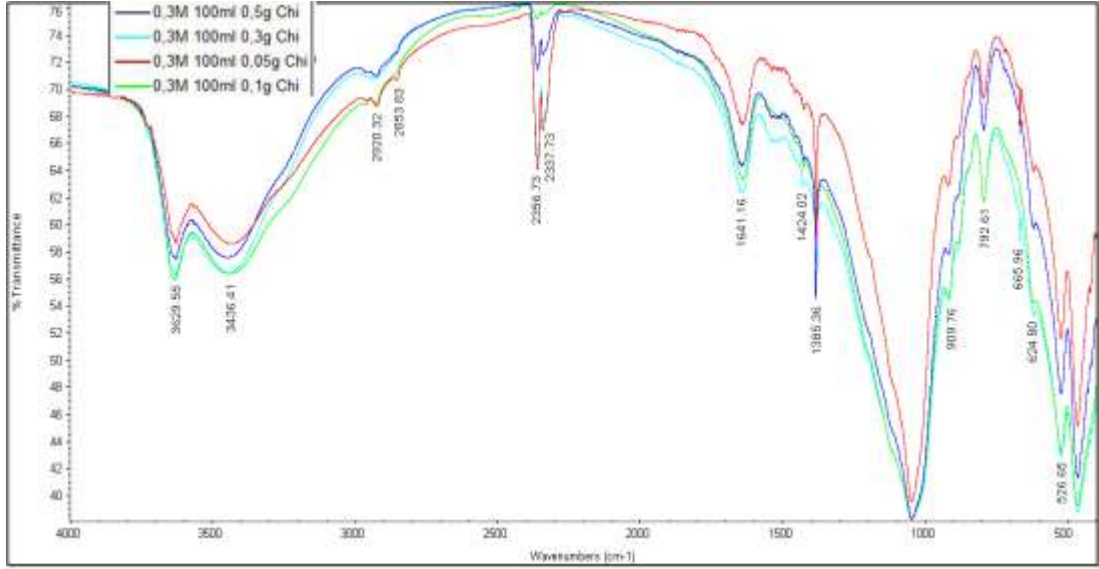


Şekil 4.8. Asit aktivasyonlu Na-Mt FTIR spektrumları

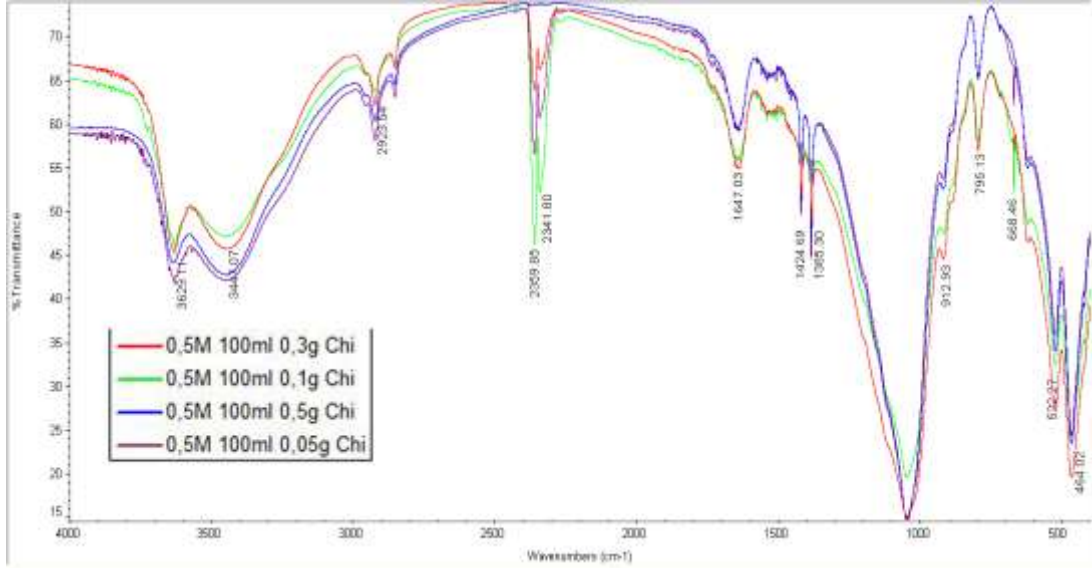
Şekil 4.9,10 ve 11 de sırasıyla 0.1M, 0.3M ve 0.5M konsantrasyon değişimlerinde değişik chitosan miktarlarında (chitosan/kil oranı değişimi) interkalasyon işleminin yapıldığı Ch/Mt-AA yapıların FTIR spektrumları verilmektedir. Tüm şekillerde 1548cm^{-1} de chitosandaki protonlanmış amin (NH_3^+Ac) grubuna ait pik ve yine 1424cm^{-1} ve 1385cm^{-1} civarındaki chitosandaki metil ve metilen gruplarına ait C-H bükülme titreşimlerine ait pikler açık bir şekilde görülmektedir. Tüm grafiklerde, bu piklerin şiddeti chitosan miktarı arttıkça artmaktadır.



Şekil 4.9. 0.1M Ch/Mt-AA chitosan değişimine göre FTIR spektrumları



Şekil 4.10. 0.3M Ch/Mt-AA chitosan değişimine göre FTIR spektrumları



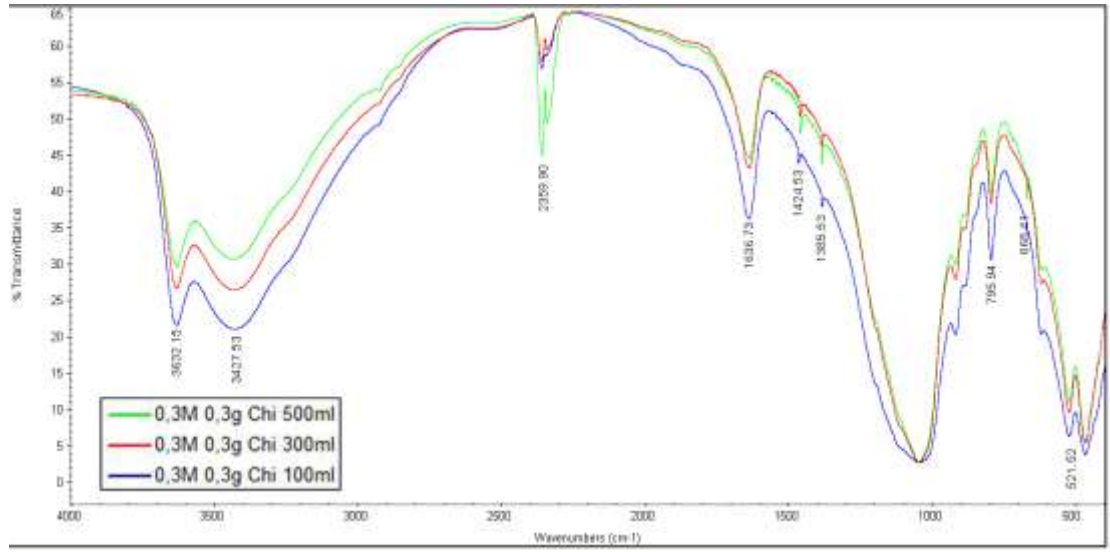
Şekil 4.11. 0.5M Ch/Mt-AA chitosan değişimine göre FTIR spektrumları

Şekil 4.12 de 0.3M asit konsantrasyonunda 0.3g chitosan interkalasyon miktarında olan Ch/ Mt-AA kompoziti için (Bu örnek, N₂-Ads/desorp. Analiz değerlerinde görüldüğü gibi diğerlerine göre en yüksek yüzey alanı değerine sahip olduğu için, çözelti değişimi bu örnek değerleri sabit tutularak gerçekleştirilmiştir) çözelti miktarı değişimine göre FTIR spektrumları görülmektedir.

Şekildeki FTIR spektrumlarda görüldüğü gibi chitosana ait yukarıda bahsedilen pikler burada da görülmektedir.

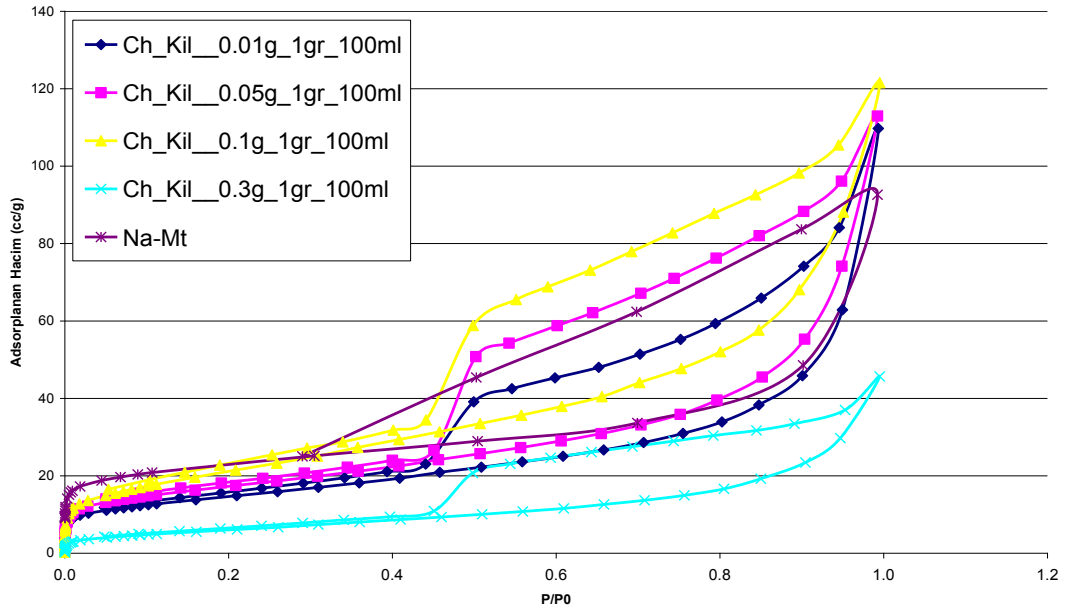
Çözelti miktarı arttıkça chitosana ait piklerin şiddetinin arttığı görülebilmese rağmen, 300 ve 500ml deki piklerin şiddetleri birbirine çok benzer olduğu görülmektedir.

Chitosan/kil oranı ve toplam/katı oranların değişimin incelendiği örneklerde, asit aktivasyonlu Na-Mt ye ait yapısal pikler değişmemiştir.

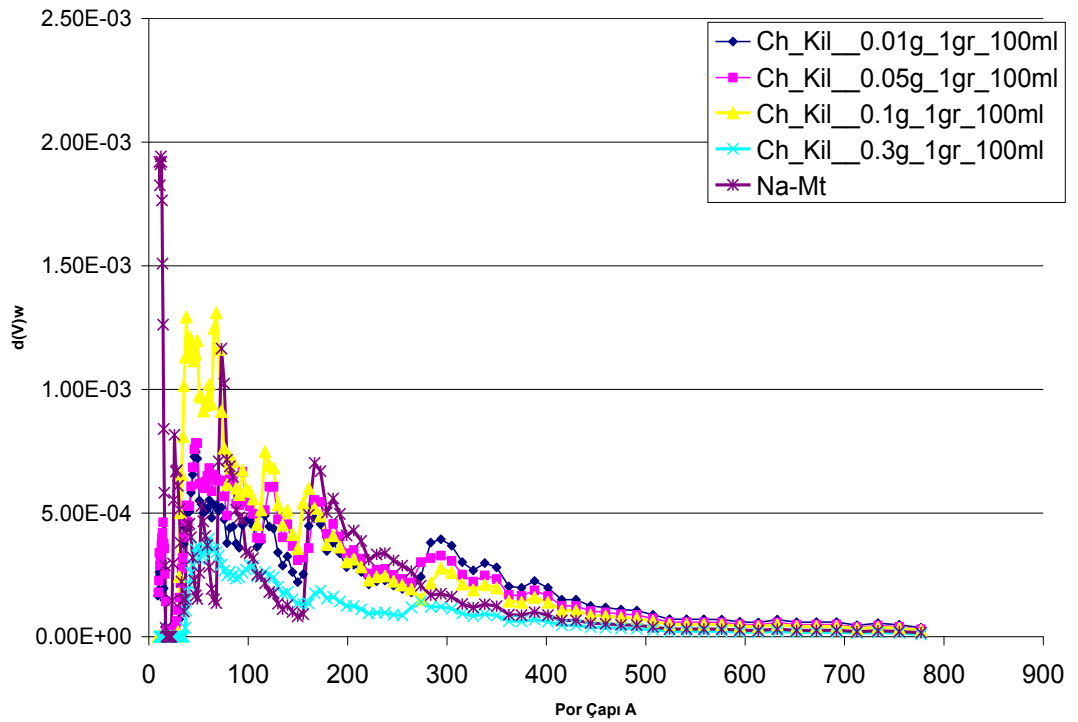


Şekil 4.12. 0.3M Ch/Mt-AA 0,3g chitosan miktarında çözelti değişimine göre FTIR spektrumları

4.1.4. N₂-Adsorpsiyon/ Desorpsiyon Analizleri



Şekil 4.13. Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler için Adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi



Şekil 4.14. Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler için DFT model gözenek boyut dağılımı

Tablo 4.4 Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örneklerin yüzey özellikleri

	BET m ² /g	Mikropor yüzey alanı m ² /g	Toplam Gözenek Hacmi	Mikrogözenek Hacmi cc/g	Ortalama Gözenek Çapı Å
Na-Mt	83.24	18.4	0.16	0.005	61
Ch_Kil_0.01g_1gr_100ml	52.30	0.00	0.17	0.00	130.10
Ch_Kil_0.05g_1gr_100ml	61.97	0.00	0.18	0.00	113.00
Ch_Kil_0.1g_1gr_100ml	75.09	0.00	0.07	0.00	100.40
Ch_Kil_0.3g_1gr_100ml	21.38	0.00	0.07	0.00	132.50

Chitosan/kil oranının parametre olarak incelendiği örnekler sorptometrik ölçümlerden alınan adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.13 de görülmektedir. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermielerinden elde edilen sorptometrik özellikler Tablo 4.4 de verilmektedir. Son zamanlarda gözenek dağılımı için önerilen ve daha ayrıntılı sonuç veren yöntem olan NLDFT (Non Linear Density Functional Theory) model kullanılarak gözenek boyut dağılım grafikleri gerçekleştirilmiştir(Şekil 4.14).

Geliştirilen örnekler genel olarak tip 2 izotermine uymakta ve dolayısıyla makro-gözenekli yapılardır. Adsorpsiyon-Desorpsiyon histerisinden H3 slit şekline gözeneklere sahip olduğu düşünülmektedir.

Geliştirilen nanokompozit yapıların yüzey alanları tüm chitosan oranlarında Na-Mt ye göre daha düşük değerdedir. Geliştirilen nanokompozitler kendi içerisinde Chitosan oranının artmasıyla Ch_Kil_0.1g_1gr_100ml örneğine kadar artış göstermiştir. Na-Mt ye göre düşük yüzey alanının ortaya çıkması kil tabakaları arasında chitosanın sıkı düzende olması ve birikimi dolayısıyla gözenekleri örtmesinden kaynaklanmaktadır ve benzer sonuçlar literatürde de elde edilmiştir (Punnama et al., 2009). XRD analiz sonuçlarına paralel olarak Difüze XRD sonuçların alındığı 0.3g ve 0.5g chitosan örneklerine kadar yani aralanmış tabakalı (intercalated) örneklerde (0.01; 0.05g ve 0.1g chitosan örnekleri),

chitosan miktarı arttıkça aratabakalar arasındaki basal aralık artmış dolayısıyla yüzey ve toplam gözeneklilik chitosan/kil oranının artışıyla orantılı olarak kendi içinde artış

göstermiştir. 0.3g ve 0.5g chitosan örneklerinde yüzey alanların keskin bir şekilde düşmesi, difüze -XRD spektrumu elde edilmesine rağmen bu örneklerin dağılmış(exfoliated) nanokompozit yapı göstermediklerini, tam tersine aralanmış(intercalated) yapıyı devam ettirdiklerini göstermektedir. Bunun nedeni chitosan/Mt oranı çözelti miktarına göre çok fazla arttığından polimer örgü kil aratabakaları örterek yüzey alanın düşmesi şeklinde yorumlanabilir. Çünkü rapor Genel Bilgiler kısmında açıklandığı ve literatürden bilindiği gibi dağılmış polymer/kil PLNs yapılar aralanmış yapılardan daha yüksek yüzey alanına sahip olmaktadır.

Tablo 4.5 de Ch/Mt yapıların çözelti değişimine göre BET yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı değerleri verilmektedir. Burada, en yüksek yüzey alanına sahip 0.1g chitosan miktarı sabit tutularak parametrik inceleme sonuçları verilmiştir. Bu parametrik incelemenin XRD sonuçlarına paralel olarak basal değerler arttıkça yüzey alanı ve gözeneklilik artmıştır. Çözelti miktarını artmasıyla chitosan interkalasyonu kolaylaşarak aratabakaların daha çok açılmasına dolayısıyla yüzey alanının artmasına neden olmuştur diyebiliriz.

Tablo 4.6 (a,b,c) sırasıyla 0.1M; 0.3M ve 0.5M asit konsantrasyon değişimiyle geliştirilen Ch/Mt-AA (Asit aktivasyonlu Ch/Mt) nanokompozitlerin sorptometrik özelliklerini vermektedir. Tablodan görüldüğü gibi, asit aktivasyon işlemiyle Na-Mt nin yüzey alanı artmıştır . Her bir asit konsantrasyon değerinde elde edilen Ch/Mt-AA yapılarına değişik miktarlarda chitosan interkalasyonu sonucunda yüzey alanları bir miktar düşmüştür. Bu durum polymer/kil PLNs yapılarında polimer örgünün bazı gözenekleri örtmesi dolayısıyla çoğunlukla görülen bir durumdur. Tüm örneklerde 0.3g chitosan miktarına kadar chitosan miktarı arttıkça yüzey alanları artmıştır. 0.5g chitosan miktarına gelindiğinde incelenen tüm asit konsantrasyonlarında elde edilen Ch/Mt-AA yapılarında ise yüzey alanları düşmüştür. Buna sebep chitosan miktarı bu değerde fazla gelerek polimer yapı sıklığı nedeniyle örtmesinden olabilir. Bu nedenle incelemede optimum chitosan miktarı Ch/Mt-AA nanokompozitlerde 0.3g diyebiliriz.

Bu değer Ch/Mt nanokompozitlerde yukarıdaki açıklamalarda da belirtildiği gibi 0.1g dır. Ancak görüldüğü gibi elde edilen yüzey alanları Ch/Mt-AA yapılarından çok daha fazladır.

Aynı tabloda (d), en iyi sorptometrik özelliği sahip olan 0.3M asit konsantrasyonunda 0.3g chitosan kullanılarak geliştirilen Ch/Mt-AA

nanokompozitinde çözelti miktarının değişimine göre sorptometrik sonuçlar verilmektedir. Bu sonuçlara göre çözelti miktarı arttıkça yüzey alanları arttığı söylenebilir. Ancak 300 ve 500ml için değerler birbirine çok benzerdir(tekrar edilmesine rağmen benzer çıkmıştır).

Tablo 4.5 Ch/Mt için çözelti değişimine göre sorptometrik özellikler

	BET Spesifik Yüzey Alanı, S (m ² /g)	Mikrogözenek Yüzey Alanı S _{mikro} (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi ,V _p	Ortalama Gözenek Çapı, A°
Ch/Mt (0,1g) 100ml	75,09	-	0,18	100,4
Ch/Mt (0,1g) 300ml	96,18	-	0,19	89,00
Ch/Mt (0,1g) 500ml	91,27	-	0,19	97,13

Tablo 4.6 Ch/Mt-AA sistemleri için sorptometrik özellikler

a) 0.1M asit konsantrasyonda chitosan miktarı değişimine göre,

	BET Spesifik Yüzey Alanı, S (m ² /g)	Mikrogözenek Yüzey Alanı S _{mikro} (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi ,V _p	Ortalama Gözenek Çapı, A°
Na-Mt-AA	110	25	0,17	88,00
Ch/Mt-AA (0,05g)	70,13	-	0,18	125,72
Ch/Mt-AA (0,1g)	78,00	-	0,18	101,00
Ch/Mt-AA(0,3g)	89,63	-	0,19	95,75
Ch/Mt-(0,5g)	29,27	-	0,19	148,00

b) 0.3M asit konsantrasyonda chitosan miktarı değişimine göre,

	BET Spesifik Yüzey Alanı, S (m ² /g)	Mikrogözenek Yüzey Alanı S _{mikro} (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi ,V _p	Ortalama Gözenek Çapı, A°
Na-Mt-AA	130	28	0,18	80
Ch/Mt-AA (0,05g)	73,27	-	0,18	119,61
Ch/Mt-AA (0,1g)	81,12	-	0,19	92,33
Ch/Mt-AA(0,3g)	98,33	-	0,18	88,00
Ch/Mt-(0,5g)	41,38	-	0,10	130,40

c) 0.5M asit konsantrasyonda chitosan miktarı değişimine göre,

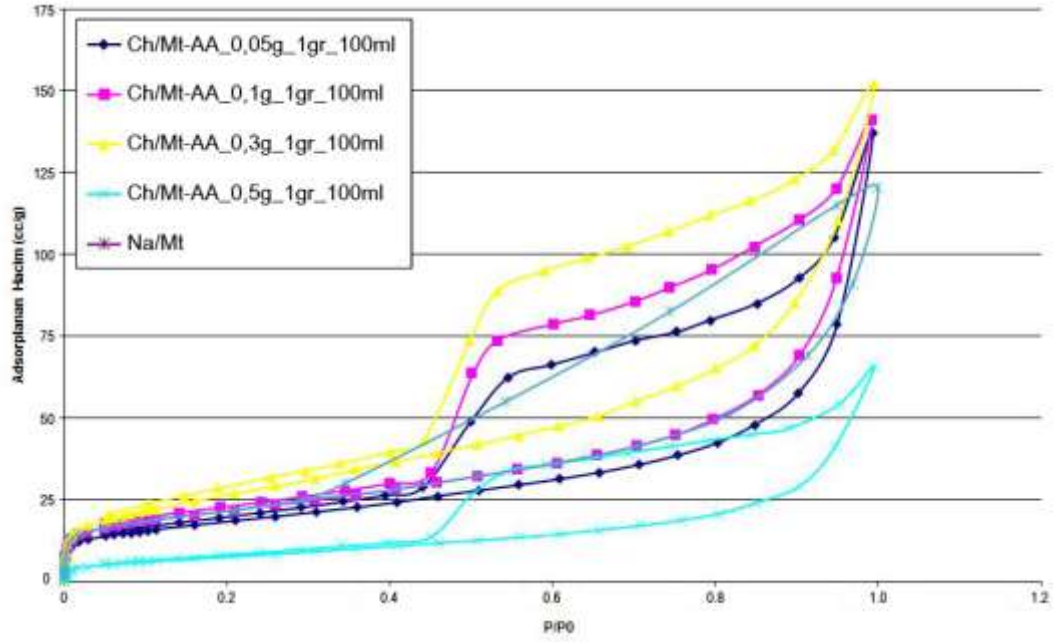
	BET Spesifik Yüzey Alanı, S (m ² /g)	Mikrogözenek Yüzey Alanı S _{mikro} (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi, V _p	Ortalama Gözenek Çapı, A°
Na-Mt-AA	128,00	21	0,18	81,00
Ch/Mt-AA (0,05g)	69,42	-	0,16	122,14
Ch/Mt-AA (0,1g)	74,21	-	0,19	100,03
Ch/Mt-AA(0,3g)	92,00	-	0,19	91,53
Ch/Mt-(0,5g)	33,8	-	0,09	139,13

d) 0,3M Ch/Mt-AA 0,3g için çözelti değişimine göre sorptometrik özellikler

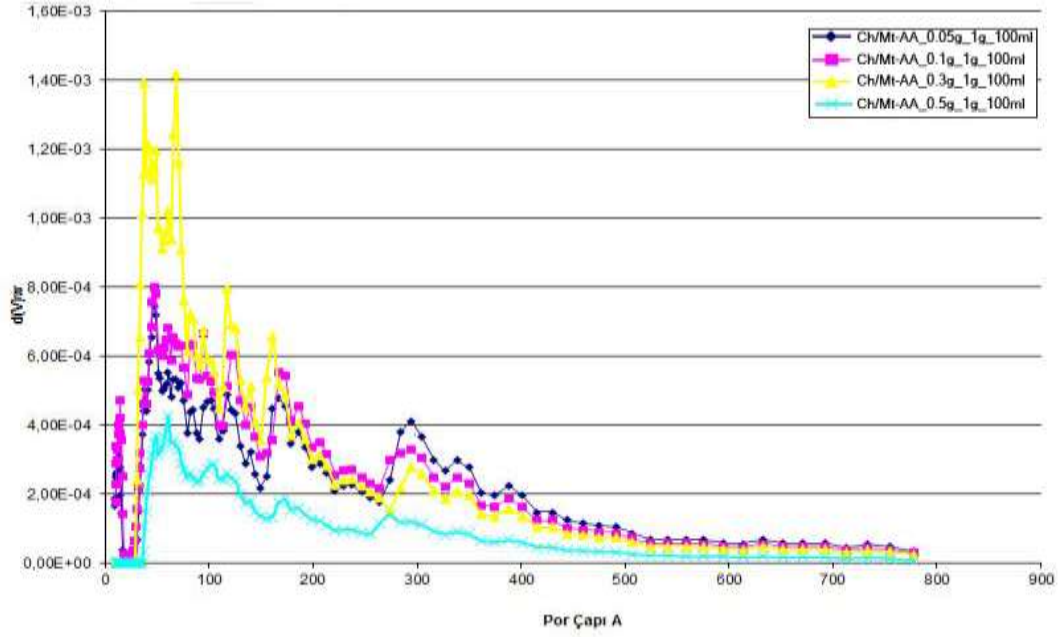
	BET Spesifik Yüzey Alanı, S (m ² /g)	Mikrogözenek Yüzey Alanı, S _{mikro} (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi, V _p	Ortalama Gözenek Çapı, A°
Ch/Mt-AA (0,3g) 100ml	98,33	-	0,18	88,00
Ch/Mt-AA(0,3g) 300ml	122,72	-	0,20	75,19
Ch/Mt-AA (0,3g) 500ml	121,80	-	0,20	89,00

Şekil 4.15 de geliştirilen Ch/Mt-AA yapıların N₂-Ads/Desorp. İzotermeleri görülmektedir. Şekilde chitosan miktarın değişimine göre izotermier en iyi sonuç veren 0.3M asit konsantrasyon incelemesi için verilmiştir. Burada da yine Ch/Mt yapılarına benzer olarak tip 2 izotermine uyan makro yapı sözkonusudur. Ancak izotermierde histerisislerin yüksekliği Ch/Mt yapılarına göre bir miktar artmıştır. Buna sebep Ch/Mt yapıları daha yüksek yüzey alanlarına dolayısıyla toplam gözenek hacimlerin daha artmış olmasındandır, diyebiliriz. Ch/Mt-AA yapıların gözenek dağılımını veren grafik Şekil 4.16 da verilmektedir. Burada da yine Ch/Mt yapılarında olduğu gibi geniş bir makro gözeneklilik sözkonusu olup, Ch/Mt-AA yapıları ortalama gözenek boyut dağılımında tek bir pik vermeyip, pek çok pikin yer aldığı geniş bir gözenek boyut aralığına sahiptir.

Ancak pik değerleri Ch/Mt yapılarına göre daha yüksektir. Bu durum Ch/Mt-AA yapıların, Ch/Mt yapılarına göre sahip oldukları dah yüksek yüzey alanlarına paralel olarak daha yüksek gözenek dağılımına sahip olduklarını göstermektedir.



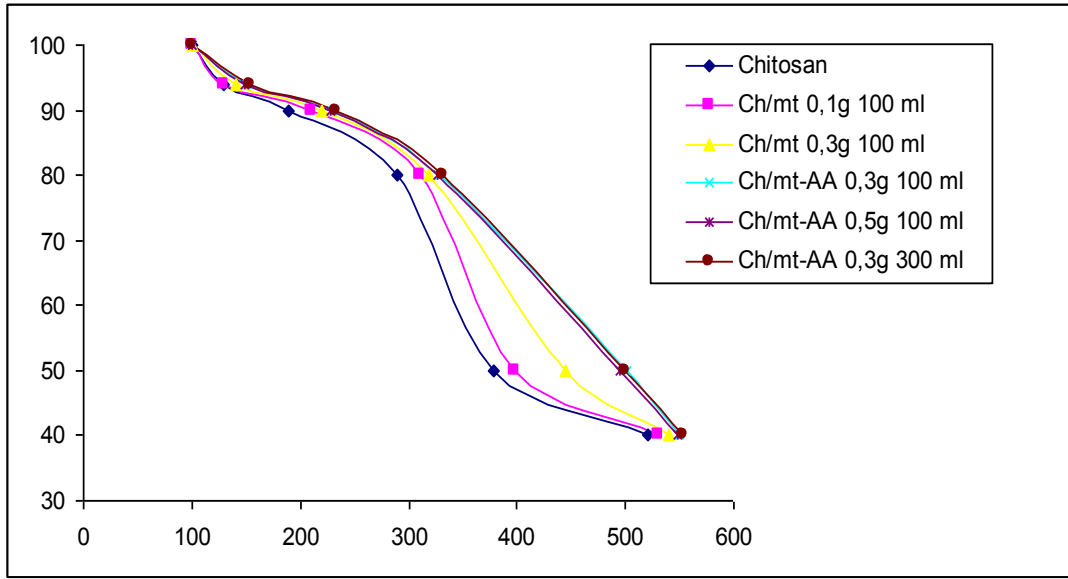
Şekil 4.15. Ch/Mt-AA nanokompozitlerin N₂-Ads./Desorp. İzotermi



Şekil 4.16. Ch/Mt-AA nanokompozitlerin gözenek dağılım grafiği

4.1.5. TGA Analizleri

Saf chitosan ve geliştirilen en iyi PLNs sistemlerin termal stabilitesi termogravimetrik analiz kullanılarak gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Şekil 4.17 de sıcaklığa karşı kalan ağırlık şeklinde grafik olarak ve Tablo 4.7 de %20 ve %50 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklık değerleri olarak verilmiştir. Grafik ve Tablodan görüldüğü gibi, chitosan polymerin termal stabilitesi nanokompozit olarak oldukça yükselmiştir. Saf chitosanda %50 ağırlık kaybı 378°C iken bu değer Ch/Mt nanokompozit yapısında $398-445^{\circ}\text{C}$ aralığına, Ch/Mt-AA nanokompozit yapısında ise 500°C gibi oldukça yüksek termal stabilite sıcaklık değerlerine yükselmiştir. Asit aktivasyon işlemi ile chitosan/ kil PLNs sistemlerinde chitosan kil arasında oluşan yüksek interaksiyon nedeniyle stabilite kuvvetlenerek sıcaklıkla chitosan bozunmasını daha azaltmıştır.



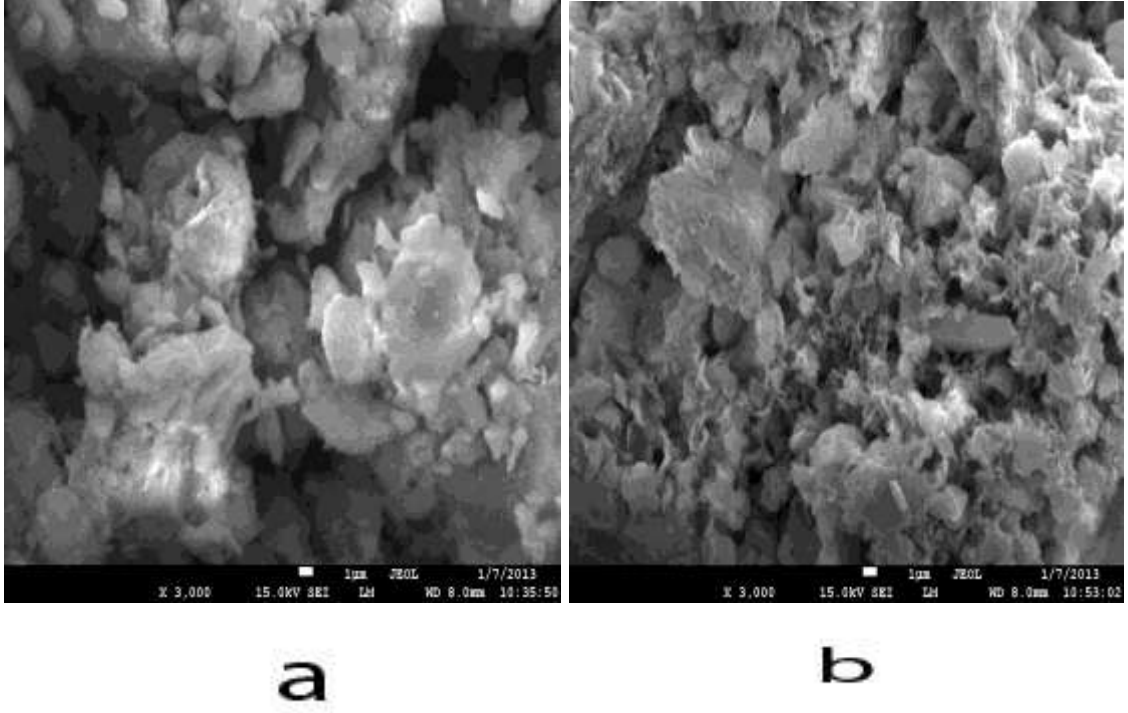
Şekil 4.17. PLNs sistemlerin TGA eğrileri

Tablo 4.7. PLNs sistemlerinin termal stabilitesi

	T _{%20} (°C)	T _{%50} (°C)
Chitosan	290	378
Ch/Mt (0,1g) 100ml	310	398
Ch/Mt (0,3g) 100ml	319	445
Ch/Mt-AA (0,3g) 100ml	328	501
Ch/Mt-AA (0,5g) 100ml	326	498
Ch/Mt-AA (0,3g) 300ml	331	500

4.1.6. SEM Analizleri

En iyi adsorbent [Ch/Mt -AA 0,3g] örneğinde verilen ve XRD analizleri ve N₂-Ads-Desorp. Analizleri ile dağılmış nanokompozit olduğu belirlenen bu yapı , aralanmış yapı (intercalated nanokomposite) gösteren [Ch/Mt 0,1g] ile kıyaslamalı olarak şekil 4.18 de görüldüğü gibi SEM fotoğrafı ile desteklenmektedir.



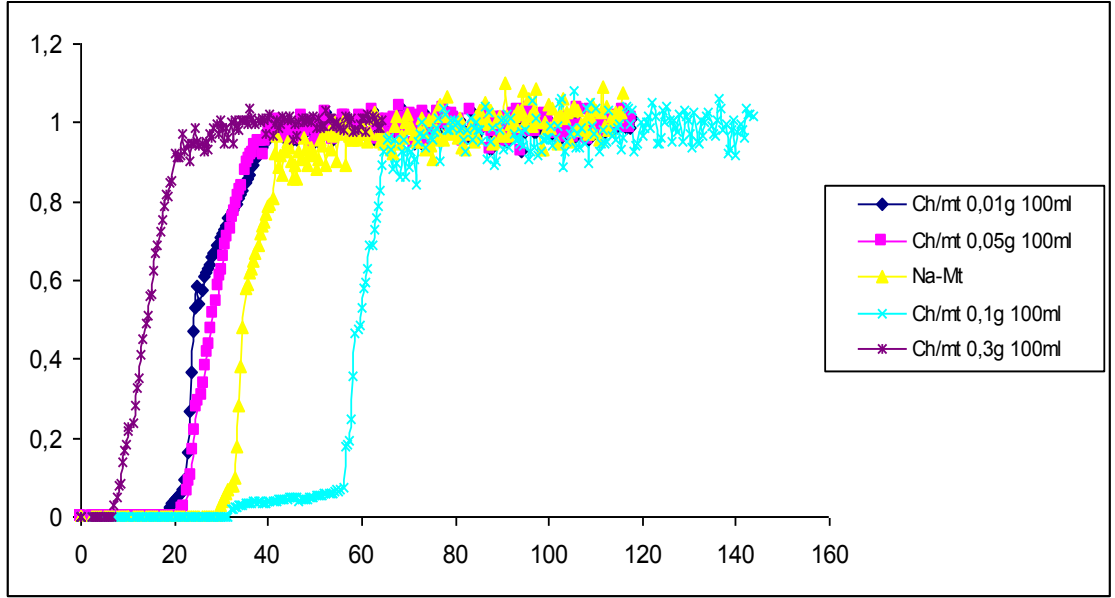
Şekil 4.18 a) Ch/Mt 0,1g b) Ch/Mt-AA 0,3g kompozitin SEM görüntüsü

4.1.7. Dinamik Adsorpsiyon Sonuçları

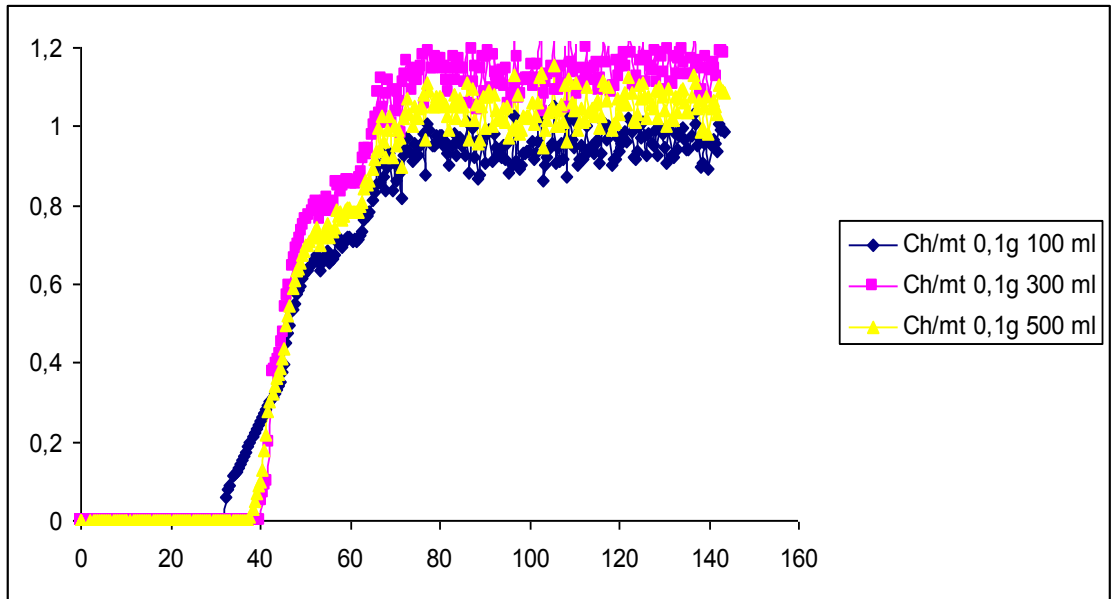
500 ppmv CVOC (DCE) konsantrasyonunda gerçekleştirilen dinamik adsorpsiyon deney sonuçları her bir parametrik inceleme için zamanın bir fonksiyonu olarak C/Co oranı şeklinde grafik olarak verilmiştir. Burada, daha önce Genel Bilgiler kısmında verildiği gibi, Co: CVOC giriş konsantrasyonu, C: CVOC çıkış konsantrasyonuna karşılık gelmektedir. Bu grafiklerde C/Co oranı başlangıçta $t_{breakthrough}$ noktasına kadarsıfır değerinde gitmektedir. Bu noktadan itibaren C/C₀ oranı t_{doyum} noktası olan 1 değerine kadar artış göstermektedir. Ayrıca her bir parametre incelemesi için bu eğrilerden hesaplanmış adsorpsiyon kapasitesi değerleri tablo olarak verilmiştir.

Endüstriyel önemi olarak bilindiği gibi, VOC/CVOCs gaz akımından tamamen giderilmesinde, verimlilik ($t_{breakthrough}$) noktasına gelinceye kadar olan kapasite çok önemli olmaktadır. Literatürde toplam adsorpsiyon kapasitesi düşük olsa bile dinamik adsorpsiyon verimliliğini gösteren $t_{breakthrough}$ değeri yüksekse daha önemli olmaktadır. Bu nedenle geliştirilen kompozitlerin adsorpsiyon kapasite tartışmalarında $t_{breakthrough}$ değerleri esas teşkil etmektedir.

Şekil 4.19 chitosan miktarın değişimine göre geliştirilen Ch/Mt nanokompozitlerin dinamik adsorpsiyon verimlilik(breakthrough) eğrileri Na/Mt ile birlikte görülmektedir. Tablo 4.8 de bu kompozitlerin bu eğrileri temel alarak ve Genel Bilgiler kısmında bahsedilen yöntemle hesaplanan toplam adsorsiyon kapasitesi değerleri verilmektedir. Şekildeki grafikde Ch/Mt 0.1g chitosan olan kompozit $t_{breakthrough}$ değeri 33 dk ile en yüksek değerde olup DCE bu adsorbentde diğer adsorbentlerden daha uzun süre kaldığını göstermektedir. Toplam adsorbent kapasitesi de bu adsorbent için bu parametrik incelemedeki diğer adsorbentlere göre en yüksektir. Bunun sebebi karakterizasyon kısmında tartışıldığı gibi bu adsorbent diğerlerinden nanokompozit olarak daha yüksek karakterizasyon özelliklerine sahip olmasıdır. Na-Mt yüksek toplam adsorpsiyon kapasitesi ve $t_{breakthrough}$ değerlerine sahiptir. Ancak yüksek yüzey alanına rağmen izoterm sonuçlarından da görüldüğü gibi makro gözenekliliği daha fazla olduğu için Ch/Mt 0.1g adsorbent kadar başarılı değildir. Diğer adsorbentlerin verimlilik zaman değerleri diğerlerine göre 7-20dk gibi oldukça düşüktür. 0.3g chitosan değerinde en düşük (7dk) olması sorptometrik sonuçlardan en düşük yüzey alanı değerine sahip olmasındandır, diyebiliriz. Şekil 4.20, diğerlerine göre en iyi olan 0.1g chitosan sabit tutularak çözelti değişimine göre adsorpsiyon eğrilerini göstermektedir. Tablo 4.9 de bu parametrik inceleme için toplam adsorpsiyon kapasiteleri verilmektedir. Görüldüğü gibi çözelti miktarı arttırıldığında, XRD sonuçlarında da bildirildiği gibi dağılmış nanokompozit yapı elde edildiğinden yüzey alanları ve gözeneklilik artarak $t_{breakthrough}$ değerleri artmıştır. Bu değer 40dk. ile 300 ve 500 ml çözelti için benzer sonuç vermiştir. Tablo 4.9 da toplam adsorpsiyon kapasitesi değerlerine bakıldığında 300 ml de 91.3 mg/g değeriyle en yüksektir. Bu nedenle hem verimlilik zamanı $t_{breakthrough}$, hem de toplam adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olduğu için parametrik Ch/Mt nanokompozitler içinde en iyi olan Ch/Mt 0.1g 300 ml dir.



Şekil 4.19. Ch/Mt chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre dinamik adsorpsiyon verimlilik eğrileri



Şekil 4.20. Ch/Mt çözelti değişimine göre dinamik adsorpsiyon verimlilik eğrileri

Tablo 4.8 Ch/Mt chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri

	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Na-Mt	65,4
Ch/Mt (0,01g)	40,2
Ch/Mt (0,05g)	48,5
Ch/Mt (0,1g)	71,7
Ch/Mt (0,3g)	15,7

Tablo 4.9 Ch/Mt çözelti değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri

	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Ch/Mt (0,1g) 100ml	71,7
Ch/Mt (0,1g) 300ml	91,3
Ch/Mt (0,1g) 500ml	85,5

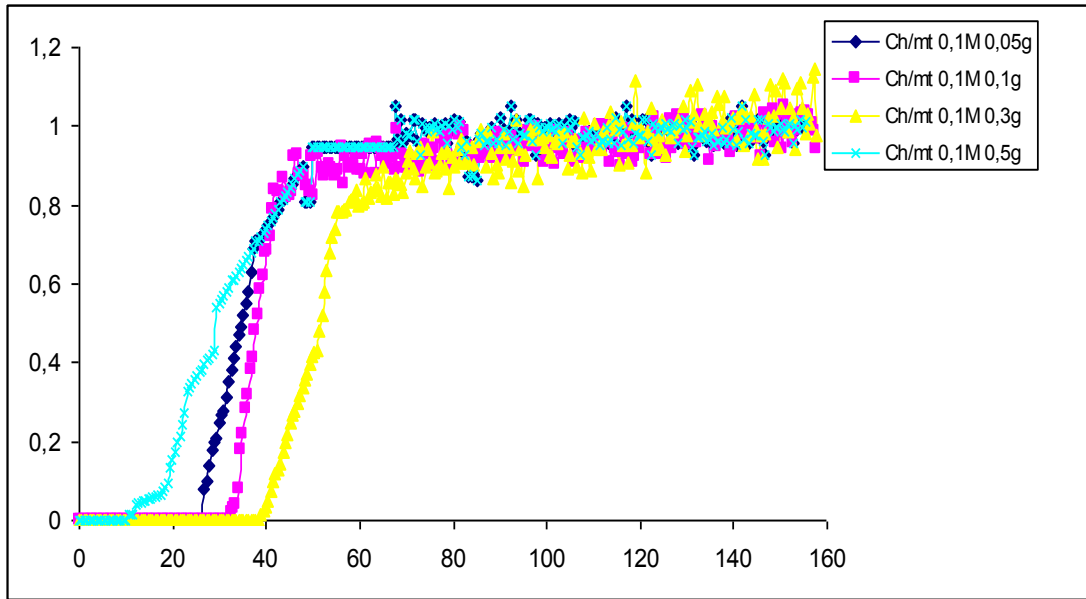
Tez kapsamında da belirtildiği gibi chitosan kil interaksiyonunu arttırmak amacıyla kil modifikasyonun önemli olduğu vurgulanmıştır. İnteraksiyonu arttırmak amacıyla Mt yüzeyinde modifikasyon amacıyla asit aktivasyon işlemi yapılmış ve parametrik olarak incelenmiştir.

Şekil 4.21,22,23 de değişik asit konsantrasyonlarında asit aktivasyonu ile modifiye edilmiş Mt ile oluşturulan Ch/Mt-AA nanokompozitlerin 100 ml çözeltide chitosan değişimine göre dinamik adsorpsiyon eğrileri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tüm kompozitlerde modifiye edilmemiş Na-Mt ile elde edilen Ch/Mt kompozitlerinde daha yüksek verimlilik zamanı elde edilmiştir. Buna sebep, XRD sonuçlarından bilindiği gibi asit aktivasyonlu tüm örneklerde dağılmış kompozit yapılar elde edilmesi ve sorptometrik sonuçlardan desteklendiği gibi elde edilen daha yüksek yüzey alanlarıdır, diyebiliriz. Şekil 4.21 da 0.1M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA kompozitlerinde en iyi verimlilik zamanı $t_{breakthrough} = 40dk$ ile 0.3g chitosan miktarının olduğu örnektir. En düşük değer 0.5g chitosan örneğinde olup yüzey alanı değeri de en düşük olanıdır. 0.05g ve 0.1g chitosan miktarlarında ise verimlilik zamanı sırasıyla yaklaşık 25 ve 36dk dır.

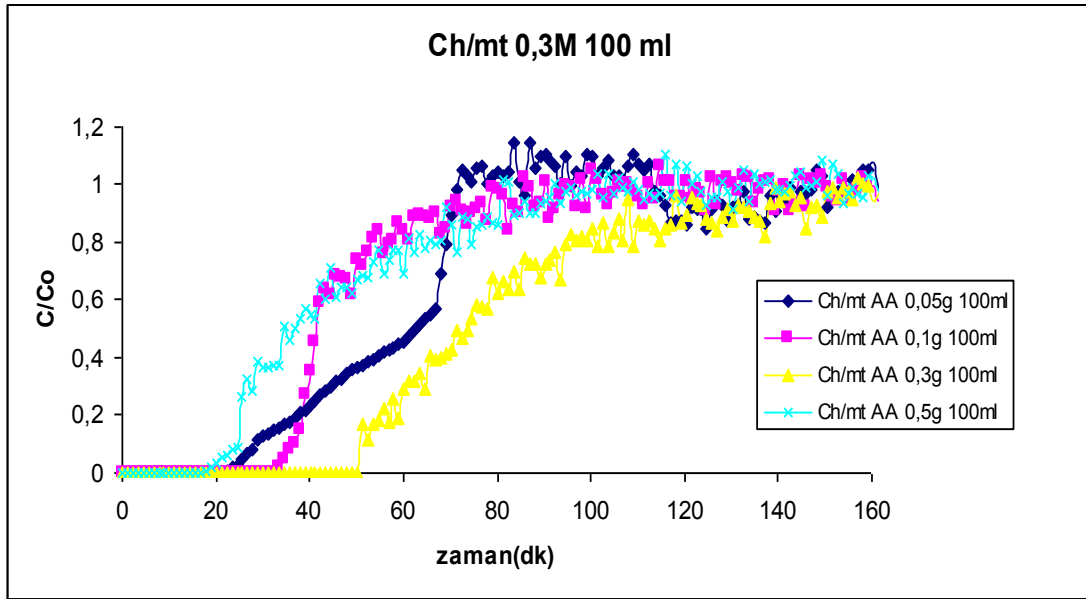
Sorptometrik sonuçlardan yüzey alanları da yine bu sıralama ile gitmektedir.

Tablo 4.10 da bu parametrik inceleme için verilen toplam adsorpsiyon kapasiteleri de verimlilik zamanlarının değişimine paralellik göstermekte olup en yüksek adsorpsiyon kapasitesi yine Ch/Mt-AA 0.3g kompozitine aittir.

Şekil 4.22 de 0.3M asit konsantrasyonda asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA kompozitlerin chitosan değişimine göre dinamik adsorpsiyon eğrileri görülmektedir. Grafikde görüldüğü gibi en iyi örnek çok başarılı verimlilik zamanı $t_{breakthrough}=50dk.$ ile yine 0.3g chitosan miktarında olan Ch/Mt-AA 0.3g kompozitidir. 0.05g, 0.1g, ve 0.5g chitosan miktar değişimi için sırasıyla $t_{breakthrough}$ değerleri sırasıyla yaklaşık 25dk., 35dk., ve 18dk.dır. Tüm örnekler dağılmış nanokompozit yapı göstermekle birlikte spesifik yüzey alanları değişimine göre verimlilik zamanları farklılık göstermektedir. Tablo 4.11 bu parametrik inceleme için toplam adsorpsiyon kapasitelerini göstermektedir. Tablodan görüldüğü gibi, tüm örnekler için toplam adsorpsiyon kapasitelerindeki değişim verimlilik zamanları değişimine paralellik göstermektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 114mg/g değeriyle Ch/Mt-AA 0.3g kompozite aittir. En düşük değer 38.2mg/g değeriyle 0.5g chitosan miktarının olduğu Ch/Mt-AA kompozite aittir.



Şekil 4.21. 0,1M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre dinamik adsorpsiyon verimlilik eğrileri



Şekil 4.22. 0,3M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre dinamik adsorpsiyon verimlilik eğrileri

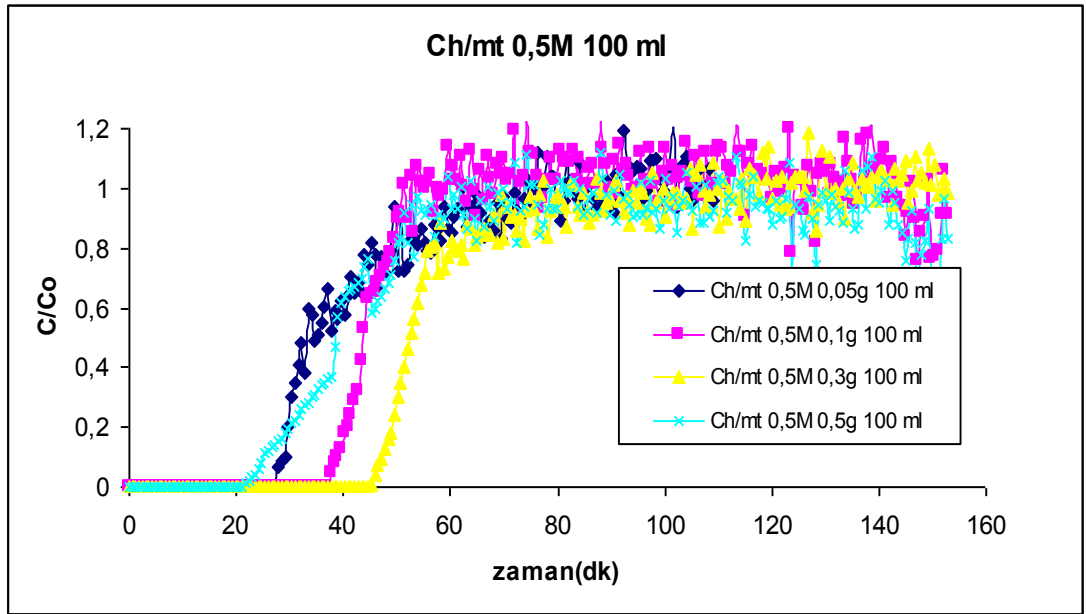
Tablo 4.10 0,1M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri

	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Ch/Mt-AA (0,05g)	61,9
Ch/Mt-AA (0,1g)	73,7
Ch/Mt-AA(0,3g)	88,1
Ch/Mt-(0,5g)	25,2

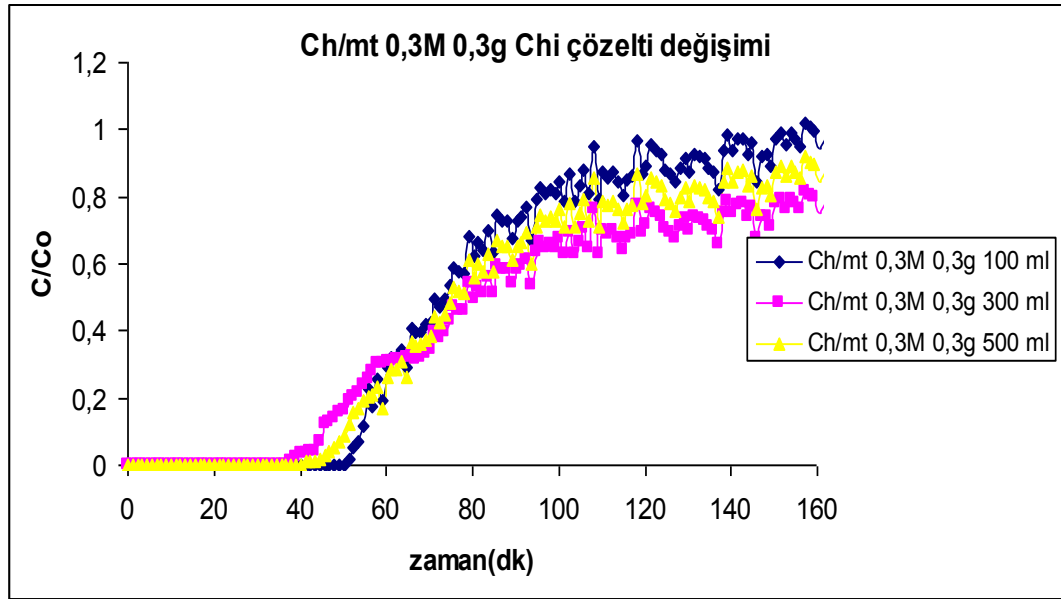
Tablo 4.11 0,3M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri

	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Ch/Mt-AA (0,05g)	50,9
Ch/Mt-AA (0,1g)	74,0
Ch/Mt-AA(0,3g)	114,0
Ch/Mt-(0,5g)	38,2

Şekil 4.23 de 0.5M asit konsantrasyonda modifiye edilmiş Mt ile oluşturulan chitosan miktarın değişimine göre Ch/Mt-AA kompozitlerin dinamik adsorpsiyon eğrileri görülmektedir. Tablo 4.12 de bu kompozitlerin toplam adsorpsiyon kapasiteleri verilmektedir. En iyi $t_{breakthrough}$ değeri yine 0.3g chitosan miktarın olduğu kompozit olup yaklaşık 47dk.dır. Bu değer aynı chitosan miktarında 0.3M asit konsantrasyondaki değerden biraz daha azdır. 0.05, 0.1, ve 0.5 g chitosan miktarları için $t_{breakthrough}$ değerleri sırasıyla yaklaşık 28dk., 37dk., 22dk. olup bu değerler 0.3M asit konsantrasyondaki değerlerden biraz daha yüksektir. Toplam adsorpsiyon kapasite değerlerine bakıldığında en yüksek 0.3g chitosan konsantrasyonda olup 86mg/g dır. En düşük yine 0.5g chitosan mikterında olan kompozite ait olup 35mg/g. dır.



Şekil 4.23. 0,5M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre dinamik adsorpsiyon verimlilik eğrileri



Şekil 4.24. Ch/Mt-AA çözelti değişimine göre dinamik adsorpsiyon verimlilik eğrileri

Tablo 4.12 0,5M asit aktivasyonlu Ch/Mt-AA chitosan miktarı (chitosan/kil oranı) değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri

	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Ch/Mt-AA (0,05g)	53,0
Ch/Mt-AA (0,1g)	69,0
Ch/Mt-AA(0,3g)	86,0
Ch/Mt-(0,5g)	35,1

Tablo 4.13 Ch/Mt-AA çözelti değişimine göre adsorpsiyon kapasiteleri

	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Ch/Mt-AA (0,3g) 100ml	114,0
Ch/Mt-AA(0,3g) 300ml	100,2
Ch/Mt-AA (0,3g) 500ml	88,4

Genel olarak bakıldığında, değişik asit konsantrasyonlarında asit aktivasyonla modifiye edilmiş Mt kiliyle geliştirilen Ch/Mt kompozitlerinde en iyi sonuç 0.3M asit konsantrasyonuna aittir.

XRD sonuçlarından tüm Ch/Mt-AA kompozitlerinde dağılmış kompozit yapısı görülmekle birlikte chitosan miktar değişiminde optimum değer tüm örneklerde aynı olup 0.3g chitosan miktarıdır.

Sorptometrik sonuçlardan anlaşıldığına göre bu miktardan daha fazlası daha sıkı polimer ağı oluşumu nedeniyle gözenekleri kapatmakta ve oluşan nanokompozit yapının homojenliğini bozarak yüzey alanın azalmasına ve adsorpsiyon verimliliğini ve toplam kapasitenin azalmasına neden olmaktadır.

En iyi asit konsantrasyon değeri 0.3M ve en iyi chitosan miktarı 0.3g olan Ch/Mt-AA nanokompozit örneğinde çözelti değişimi incelendiğinde elde edilen dinamik adsorpsiyon eğrileri Şekil 4.24 de gösterilmektedir. Tablo 4.13, aynı örneklere ait toplam adsorpsiyon kapasite değerlerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi çözelti miktarı artışıyla değerler birbirine yakın olmakla birlikte en iyi verimlilik zamanı 100ml.ye aittir. Toplam adsorpsiyon kapasite değerleri de verimlilik zamanına paralel değişim göstermektedir.

Tüm parametrik incelemelere bakıldığında en iyi adsorbent **Ch/Mt-AA** (0.3M.0.3g 100ml) **PLNs** yapısıdır. Literatürde dinamik adsorpsiyon çalışmaları özellikle CVOCs için oldukça az olmakla birlikte TCE ile yapılan bazı çalışmalara bakıldığında $t_{breakthrough}$ değerleri ortalama 20-30 dk. arasında değişmektedir (P. Liu et al., 2009) Bu tezde geliştirilen tüm chitosan/Mt nanokompozit adsorbent sistemlerin $t_{breakthrough}$ değerleri sonuçlardan da görüldüğü gibi bu literatür değerlerle yarışabilir nitelikte olup en iyi adsorbent sistemlerde $t_{breakthrough}$ değerleri 50dk. ya kadar çıkarak oldukça başarılıdır. Bu anlamda tez çıktıları tez hedef değerlere ulaşmıştır.

5. SONUÇLAR

1. Geliştirilen Ch/Mt ve Ch/Mt-AA sistemlerin diffüze- XRD spektrumlarına sahip olması ve N₂-Ads/Desorp. sonuçlarından oldukça yüksek yüzey alanlarına sahip olması dağılmış PLNs yapıların olduğu söylenebilir.
2. Ch/Mt-AA sistemlerin hemen hemen tümünün dağılmış PLNs yapı göstermesi, asit aktivasyonla modifiye edilmiş kil yüzeylerin chitosan fonksiyonel gruplarla interaksyonunu kuvvetlendirdiğini göstermektedir.
3. FTIR sonuçlarından, özellikle asit aktivasyon işlemine tabi tutulan kompozitlerde olmak üzere tüm sistemlerde yapının stabilitesi korunmuştur. Ch/Mt-AA yapılarında, Ch/Mt yapılarına göre daha fazla chitosan interaksyonu olduğu chitosan piklerin daha belirginleştiği görülmektedir.
4. TGA sonuçlarından, chitosan/kil nanokompozitlerin termal stabilitelemlerin yalnız chitosana göre oldukça arttığı gözlenmiştir.
5. Parametrik chitosan/kil oranı incelemelerinde, hemen hemen tüm sistemlerde optimum chitosan miktarı 0.3g'dır. Bu miktarın üstünde sıkı polymer yapısı gözenekleri örterek yüzey alanını düşmesine neden olmaktadır.
6. Parametrik toplam katı/çözelti oranı incelemelerinde Ch/Mt sistemlerinde 300ml. Ch/Mt-AA sistemlerinde 100ml. En iyi sonuç vermiştir.
7. Dinamik adsorpsiyon sonuçlarından, geliştirilen adsorbent sistemlerin CVOC dinamik adsorpsiyonunda $t_{breakthrough}$ değerlerin 50 dk. kadar ulaşması, literatür değerleri ile kıyaslandığında ,oldukça başarılı olup, tez hedef değerlerine ulaştığını göstermektedir.
8. Adsorpsiyon kapasitesi ve verimlilik zamanı $t_{breakthrough}$ yüzey alanına bağlı olmakla birlikte esas olarak kil chitosan interaksyonuna bağlı olduğunu söyleyebiliriz.
9. Bu tezde geliştirilen en iyi adsorbent sistemi Ch/Mt-AA (0.3M 0.3g 100ml) PLN dir

6. ÖNERİLER

Bu tezde geliştirilen Ch/Mt ve Ch/Mt-AA sistemlerin oldukça iyi $t_{breakthrough}$ ve adsorpsiyon kapasitesi değerlerine sahip olması, bu sistemlerin daha düşük CVOC konsantrasyon değerlerinde (etkin CVOC giderimi) kullanılması ümidini arttırmıştır. Bu nedenle bundan sonra bu sistemler ile daha ileri olarak çok düşük CVOC konsantrasyon değerlerinde etkin CVOC giderimi için dinamik adsorpsiyon çalışmaları yapılabilir.

Ayrıca bu çalışmada asit aktivasyon işlemiyle kil yüzeyinin modifiye edilmesiyle chitosan-kil interaksiyonun arttığı görüldüğünden dolayı, kil yüzeyleri polioksikasyonikler ile daha fonksiyonelleştirilerek (pillared clays) elde edilecek yüksek yüzey özellikleri ile chitosan-kil interaksiyonu arttırılarak daha ileri veya alternatif Chitosan/kil nanokompozitleri elde etmek ve yine daha etkin dinamik adsorpsiyon çalışmaları mümkün olabilir.

7. KAYNAKLAR

An J.-H., Dultz S. (2007) Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties , *Appl. Clay Sci*, 36, 4, 256-264

Assaad E., Azzouz A., Nistor D., Ursu A.V., Sajin T., Miron D.N., Monette F., Niquette P., Hausler R, (2007) Metal removal through synergic coagulation–flocculation using an optimized chitosan–montmorillonite system , *Appl. Clay Sci*, 37, 3-4, 258-274

Chang M.in-Y., Juang R-S. (2005) Activities, stabilities, and reaction kinetics of three free and chitosan–clay composite immobilized enzymes , *Enzyme Microb Tech*, 36, 1, 75-82

Chang M.in-Y., Juang R.-S. (2004) Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay , *J. Colloid and Interf Sci*, 278, 1, 18-25

Dai Q., Wang X., Lu G. (2008) Low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over cerium oxide and catalyst deactivation, *Appl. Catal. B.*, 81, 3-4, 192-202

Finocchio E., Sapienza G., Baldi M., Busca G. (2004) Trichloroethylene catalytic conversion over acidic solid catalysts, *Appl. Catal. B.*, 51, 143-148

Giaya A., Thompson R.W., Denkewicz Jr R. ,(2000) Liquid and vapor phase adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic molecular sieves, *Micropor Mesopor Mat*, 40, 1-3, 205-218

Günister E., Pestreli D., Ünlü C.H., Atıcı O., Güngör N. . (2007) Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems ,*Carbohydr Polym*, 67, 3, 358-365

Gyftopoulou M.E., Millan M., Bridgwater A.V., Dugwell D., Kandiyoti R., Hriljac J.A (2005) Pillared clays as catalysts for hydrocracking of heavy liquid fuels, *Appl Catal A: Gen*, 282, 1-2, 205-214

Hu Q., Li J.J., Hao Z.P., Li L.D., Qiao S.Z. (2009) Dynamic adsorption of volatile organic compounds on organofunctionalized SBA-15 materials, *Chem Eng J*, 149, 1-3, 281-288

Huang S.-W., Lou J.-C., Lin Y.-C. (2010) Treatment of VOCs with molecular sieve catalysts in regenerative catalytic oxidizer, *J. Hazard. Mater*, 183, 1-3, 641-647

Ishii R., Nakatsuji M., Wang Z.-M., Ooi K. (2004) Preparation of porous clay minerals with organic–inorganic hybrid pillars using solvent-extraction route, *J. Colloid and Interf Sci* ,272, 1, 158-166

Ki-Joong Kim, Ho-Geun Ahn (2010) The adsorption and desorption characteristics of a binary component system of toluene and methylethylketone on activated carbon modified with phosphoric acid, *Carbon*, 48, 8, 2198-2202

Li D., Zheng Y., Wang X. (2008) Effect of phosphoric acid on catalytic combustion of trichloroethylene over Pt/P-MCM-41, *Appl. Catal. A.*, 340, 1, 33-41

Liu P., Long C., Li Q., Qian H., Li A., Zhang Q. (2009) Adsorption of trichloroethylene and benzene vapors onto hypercrosslinked polymeric resin, *J. Hazard. Mater.*, 166, 1, 46-51

Miretzky P., Cirelli A. F. (2009) Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review, *J. Hazard. Mater.*, 167, 1-3, 10-23

Monvisade P., Siriphannon P. (2009) Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Appl. Clay Sci.*, 42, 3-4, 427-431

Nunes C.D., Pires J., Carvalho A.P., Calhorda M.J., Ferreira P. (2008) Synthesis and characterisation of organo-silica hydrophobic clay heterostructures for volatile organic compounds removal, *Micropor and Mesopor Mat.*, 111, 1-3, 612-619

Pan B., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q., Zheng S. (2009) Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters, *Chem Eng J.*, 151, 1-3, 19-29

Qu F., Zhu L., Yang K. (2009) Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH), *J. Hazard. Mater.*, 170, 1, 7-12

Ryu C.Y., Yeo S.D. (2010) Adsorption and desorption of m-xylene vapor on organically modified montmorillonite, *Korean J. Chem. Eng.*, 27, 2, 602-608

Suprakas Sinha Ray (2005) Mosto Bousmina Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world, *Prog Mater Sci.*, 50, 8, 962-1079

Tan W., Zhang Y., Szeto Y.-S., Liao L. (2008) A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxy-aluminum oligomeric cations, *Compos Sci Technol.*, 68, 14, 2917-2921

Tsai W.-T. (2002) A review of environmental hazards and adsorption recovery of cleaning solvent hydrochlorofluorocarbons (HCFCs), *J. Loss Prevent Proc.*, 15, 2, 147-157

Wang J., Zhang K., Xu J., Wang K.Y., Cheng L., Liu B. (2009) Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification, *Polym Degrad Stabil.*, 94, 12, 2121-2127

Wang L., Wang A. (2008) Adsorption behaviors of Congo red on the N,O-carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite , *Chem Eng J.*, 143, 1-3, 43-50

Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q., Liu T.X. (2005) Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization, *Polym Degrad Stabil*, 90,1,123-131

Zhang A-C., Sun L.-S., Xiang J., Hu S., Fu P., Su S., Zhou Y.-B. (2009) Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by bentonite-chitosan and their modifier , *J. Fuel Chem Technol*, 37, 4, 489-495

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad : Muhammet KORKMAZ
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi: 03/10/1987
Medeni Hali : Bekar
Telefon : 0 543 854 97 75
E-posta : muhammetkorkmaz2@gmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
İlköğretim	Mehmet Yarengümeli İ.Ö.O	2002
Lise	Halkalı Toplu Konut Lisesi	2005
Lisans	Muğla Üniversitesi	2011
Yüksek Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2013

Yabancı Dil(ler)

Dil (İngilizce, vs)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma		X	
Konuşma	X		
Anlama		X	
Okuma		X	