

**ATIKTAN GERİ DÖNÜŞÜM YOLU İLE ELDE EDİLEN
Fe₃O₄@AC MANYETİK NANOPARÇACIKLARIN β-
SİKLODEKSTRİN İLE İNKLÜZYON
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU, KUMAŞA APLİKE EDİLMESİ
VE GÜÇ TUTUŞURLUK, UV GEÇİRGENLİK VE
ELEKTROMANYETİK KALKANLAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Burcu AÇIKBAŞ

Yüksek Lisans Tezi

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aylin YILDIZ

2021

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ATIKTAN GERİ DÖNÜŞÜM YOLU İLE ELDE EDİLEN Fe₃O₄@AC MANYETİK
NANOPARÇACIKLARININ β-SİKLODEKSTRİN İLE İNKLÜZYON
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU, KUMAŞA
APLİKE EDİLMESİ VE GÜÇ TUTUŞURLUK, UV GEÇİRGENLİK VE
ELEKTROMANYETİK KALKANLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Burcu AÇIKBAŞ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. Aylin YILDIZ

TEKİRDAĞ-2021

Her hakkı saklıdır.



Bu tez TÜBİTAK tarafından 119M851 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIKTAN GERİ DÖNÜŞÜM YOLU İLE ELDE EDİLEN $Fe_3O_4@AC$ MANYETİK NANOPARÇACIKLARININ β -SİKLODEKSTİN İLE İNKLÜZYON KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU, KUMAŞA APLİKE EDİLMESİ VE GÜÇ TUTUŞURLUK, UV GEÇİRGENLİK VE ELEKTROMANYETİK KALKANLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Burcu AÇIKBAŞ

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aylin YILDIZ

Bu tez kapsamında, çam ve kanola bitkisel atıkları piroliz yöntemi ile karbonize edilmiş ve bu atıklar aktifleştirilerek aktif karbon haline getirilmiştir. Aktif karbon ile Ferrit (Fe_3O_4) reflux metodu ile birleştirilerek $Fe_3O_4@AC$ bileşiği elde edilmiştir. $Fe_3O_4@AC$ partikülleri ve β -siklodekstrin, ile yoğurma tekniği kullanılarak $CD:Fe_3O_4@AC$ inklüzyon kompleksi elde edilmiştir. FTIR, TGA, EDX, XRD ve SEM analizleri ile bileşiklerin karakterizasyonları incelenmiştir. Analizler sonucunda $Fe_3O_4@AC$ bileşiğinin ve $CD:Fe_3O_4@AC$ komplekslerinin başarıyla sentezlendiği görülmüştür. $Fe_3O_4@AC$ bileşiğiyle ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksiyle %100 pamuklu dokuma kumaşlar kaplanmıştır. Kaplanan kumaşlara UV koruma, güç tutuşurluk ve elektromanyetik kalkanlama özellikleri kazandırılması hedeflenmiştir. Kaplama işlemi uygulanan kumaşlara UV koruma, güç tutuşurluk ve elektromanyetik kalkanlama testleri yapılmıştır. Kumaş testleri sonucunda UV koruyuculuk ve güç tutuşur özellik görülmüştür. Ancak hem $Fe_3O_4@AC$ bileşiği ve hem de $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksiyle kaplanan kumaşlarda elektromanyetik kalkanlama özelliği elde edilememiştir.

Anahtar kelimeler: Piroliz, Inklüzyon kompleksi, Ferrit, Güç tutuşurluk, Kaplama

2021, 60 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

PREPARATION OF INCLUSION COMPLEXES OF Fe₃O₄@AC MAGNETIC NANOPARTICLES, OBTAINED BY RECYCLING WASTE, WITH β-CYCLODEXTRIN; THEIR CHARACTERIZATION, APPLICATION ONTO FABRIC AND INVESTIGATION OF FLAME RETERDANCY, UV TRANSMITTANCE AND ELECTROMAGNETIC SHEILDING PROPERTIES

Burcu AÇIKBAŞ

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Textile Engineering

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Aylin YILDIZ

In this thesis, vegetal wastes (pine and canola) were carbonized by pyrolysis and then these wastes were activated and turned into activated carbon. Fe₃O₄@AC was obtained from Ferrite (Fe₃O₄) and activated carbon by using reflux method. CD:Fe₃O₄@AC inclusion complex was obtained from β-cyclodextrin and Fe₃O₄@AC particles by using kneading technique. Characterization of these compounds were done by FTIR, TGA, EDX, XRD and SEM analysis. It was tried to gain UV protection, flame retardancy and electromagnetic shielding properties to cotton fabrics coated with Fe₃O₄@AC compound and CD:Fe₃O₄@AC complex. As a result of the analyzes (SEM-EDX, FTIR, XRD and TGA), it was confirmed that Fe₃O₄@AC compound and CD:Fe₃O₄@AC complexes were successfully synthesized. UV protection, flammability and electromagnetic shielding tests were performed on fabrics coated with Fe₃O₄@AC compound and CD:Fe₃O₄@AC complex. As a result of these studies, multifunctional fabrics with excellent UV protection and flame retardancy effect were obtained. However, electromagnetic shielding feature could not be gained to the fabrics coated with both Fe₃O₄@AC compound and CD:Fe₃O₄@AC complex.

Key words: Pyrolysis, Inclusion complex, Ferrite, Flame retardancy, Coating

2021, 60 pages

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER..... | iii |
| ÇİZELGE DİZİNİ..... | v |
| ŞEKİL DİZİNİ..... | vi |
| SİMGELER ve KISALTMALAR..... | viii |
| TEŞEKKÜR..... | ix |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ..... | 3 |
| 2.1. Ferrit (Fe ₃ O ₄) | 3 |
| 2.1.1. Ferritle İlgili Yapılmış Çalışmalar..... | 4 |
| 2.2. Aktif Karbon | 7 |
| 2.2.1. Aktif Karbon ile İlgili Yapılmış Çalışmalar | 8 |
| 2.3. Siklodekstrin | 13 |
| 2.3.1. Siklodekstrin ile İlgili Yapılmış Çalışmalar | 16 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 18 |
| 3.1. Piroliz Deneyleri | 18 |
| 3.2. Karbonize Edilmiş Bitkisel Atıkların Aktifleştirilmesi | 20 |
| 3.3. Fe ₃ O ₄ @AC Nano Kompozit Parçacıkların Sentezi | 20 |
| 3.4. Siklodekstrin (CD):Fe ₃ O ₄ @AC İnküzyon Komplekslerinin Hazırlanması | 21 |
| 3.5. Fe ₃ O ₄ @AC ve CD:Fe ₃ O ₄ @AC Bileşiklerinin Yapısal Analizleri | 21 |
| 3.6. İnküzyon Komplekslerinin Kumaşa Aplike Edilmesi | 23 |
| 3.7. Kumaş Analizleri | 27 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 29 |
| 4.1. Sentezlenen Ürünlerin Yapısal Analizlerine İlişkin Sonuçlar | 29 |
| 4.1.1. SEM-EDX Sonuçları | 29 |
| 4.1.2. FT-IR Analizleri | 31 |
| 4.1.3. XRD Analizi | 32 |
| 4.1.4. TGA Analizi | 34 |
| 4.2. Sentezlenen Fe ₃ O ₄ @AC Bileşiği ve CD:Fe ₃ O ₄ @AC Kompleksiyle Kaplanmış Pamuklu Dokuma Kumaşların Analizleri..... | 35 |
| 4.2.1. UV Koruma Özelliğinin İncelenmesi | 35 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.2. Güç Tutuşurluk Özelliğinin İncelenmesi..... | 37 |
| 4.2.3. Elektromanyetik Kalkanlama Özelliğinin İncelenmesi | 40 |
| 5. SONUÇLAR..... | 43 |
| KAYNAKLAR..... | 45 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 51 |



ÇİZELGE DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 3.1. Piroliz deney koşulları..... | 20 |
| Çizelge 3.2. Fe ₃ O ₄ @AC nano kompozit parçacıklarının sentezlenmesi için kullanılan kimyasallara ait bilgiler | 20 |
| Çizelge 3.3. CD:Fe ₃ O ₄ @AC inklüzyon kompleksinin hazırlanması için kullanılan CD'ye ait bilgiler..... | 21 |
| Çizelge 3.4. Polipirol sentezinde kullanılan kimyasallar | 24 |
| Çizelge 4.1. UV koruma test sonuçları..... | 36 |
| Çizelge 4.2. Bazı kimyasal gruplar ve bağlanma enerjileri..... | 37 |
| Çizelge 4.3. Güç tutuşurluk test sonuçları..... | 37 |



ŞEKİL DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Siklodekstrinin kimyasal yapısı (Loftsson ve Duchene, 2007)..... | 13 |
| Şekil 2.2. α , β , γ -siklodekstrinlerin kimyasal yapısı (Szejtli, 2004)..... | 14 |
| Şekil 2.3. Farklı molar oranına sahip inklüzyon kompleksleri (Crini, 2014)..... | 15 |
| Şekil 3.1. Piroliz cihazının haznesi (solda); piroliz deney düzeneği (sağda) (1) azot tüpü, (2) valf ve debimetre, (3) ısıtıcı rezistans, (4) reaktör, (5) biyokütle veya deney sonucu oluşan karbon, (6) termokupl, (7) PLC ve HMI (operatör paneli) ile donatılmış yeni kontrol ünitesi, (8) yoğunlaşma kabı, (9) karbon filtre, (10) ağırlık ölçüm sistemi | 18 |
| Şekil 3.2. SEM-EDX analizinde kullanılan cihaza ait görsel..... | 22 |
| Şekil 3.3. FT-IR analizinde kullanılan cihaza ait görsel..... | 22 |
| Şekil 3.4. XRD analizinde kullanılan cihaza ait görsel | 23 |
| Şekil 3.5. TGA cihazına ait görsel..... | 23 |
| Şekil 3.6. Kaplama cihazına ait görsel | 24 |
| Şekil 3.7. Polipirol sentezi için kurulan düzenek | 25 |
| Şekil 3.8. Polimerizasyon sonrası elde edilen polipirol partikülleri..... | 26 |
| Şekil 3.9. Çam bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiği ile (solda) ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksi ile (sağda) kaplanan kumaşlara ait görseller | 26 |
| Şekil 3.10. Kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiği ile (solda) ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksi ile (sağda) kaplanan kumaşlara ait görseller..... | 26 |
| Şekil 4.1. Çam bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiğine ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksine ait EDX grafikleri | 29 |
| Şekil 4.2. Kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiğine ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksine ait EDX grafikleri | 29 |
| Şekil 4.3. Çam bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiği (solda), β -siklodekstrin (ortada) ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksine (sağda) ait SEM görüntüleri | 30 |
| Şekil 4.4. Kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiği (solda), β -siklodekstrin (ortada) ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksine (sağda) ait SEM görüntüleri | 30 |
| Şekil 4.5. Çam bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiğine ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksine ait FT-IR grafikleri..... | 31 |
| Şekil 4.6. Kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiğine ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksine ait FT-IR grafikleri..... | 31 |
| Şekil 4.7. Çam ve kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiklerine, $CD:Fe_3O_4@AC$ komplekslerine ve Fe_3O_4 'e ait XRD grafikleri | 33 |
| Şekil 4.8. β -Siklodekstrine ait XRD grafiği (Krishnaswamy vd., 2012)..... | 33 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.9. Fe ₃ O ₄ 'e, β-siklodekstrine, çam ağacı bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen Fe ₃ O ₄ @AC bileşiğine ve CD:Fe ₃ O ₄ @AC kompleksine ait TGA grafiği..... | 34 |
| Şekil 4.10. Fe ₃ O ₄ 'e, β-siklodekstrine, kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen Fe ₃ O ₄ @AC bileşiğine ve CD:Fe ₃ O ₄ @AC kompleksine ait TGA grafiği..... | 34 |
| Şekil 4.11. Tekstil liflerinin yanma döngüsü (Ömeroğulları ve Kut, 2012)..... | 38 |
| Şekil 4.12. Camsı yüzey (Ömeroğulları ve Kut, 2012) | 39 |
| Şekil 4.13. Serbest radikal yanma reaksiyonu (Ömeroğulları ve Kut, 2012)..... | 39 |
| Şekil 4.14. Endotermik yıkım reaksiyonları (Ömeroğulları ve Kut, 2012)..... | 39 |



SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|-------------------------|-----------------|
| Fe_3O_4 | : Ferrit |
| AC | : Aktif Karbon |
| CD | : Siklodekstrin |
| Fe_3O_4 | : Ferrit |
| PANI | : Polianilin |
| Fe | : Demir |
| O | : Oksijen |



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince deneyim ve bilgisini esirgemeyen ve çalışmama ışık tutan çok değerli tez danışmanım sayın Doç. Dr. Aylin YILDIZ'a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgilerini ve deneyimlerini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Rıza ATAV'a,

Yüksek lisansa başlamama öncü olan ve desteğini esirgemeyen çok değerli firma genel müdürüm sayın Dr. Ahmet TEMİROĞLU'na,

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardımlarını, anlayışlarını ve dostluklarını esirgemeyen çok değerli arkadaşlarım Bürhan BUĞDAYCI, Uğur ERGÜNAY ve Tamer MİRAL'a,

Ve son olarak, her zaman yanımda olan, bugünlere gelmemi sağlayan çok sevgili annem Nedime ARABACI ve çok sevgili babam Hamdi ARABACI'ya, çok sevgili ablam Duygu KAHYA'ya ve zor günlerimde her zaman benimle olan, sevgisini ve desteğini paylaştığım canım eşim Ömer Andaç AÇIKBAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2021

Burcu AÇIKBAŞ
Tekstil Mühendisi

1. GİRİŞ

1920’li yıllardan beri çalışılmakta olan piroliz; organik maddenin genellikle 400-800 °C sıcaklık aralığında, havasız ya da oksijensiz ortamda termal parçalanması süreci olarak tanımlanmaktadır (Bridgwater, 1991; Schuck, 2006; Veringa, 2005). Lignoselülozik materyalin pirolizi sonucu ortaya çıkan ürünler; katı maddeler (odun kömürü veya mangal kömürü), sıvı maddeler (piroliz yağları) ve yanma özelliği yüksek oranda olan gazlardan oluşan bir gaz karışımıdır (örneğin; CH₄, CH₂, H₂, CO, CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₄⁺, vb.).

Piroliz değerlendirilmesi zor olan biyokütle kaynaklarının daha değerli olan katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen bir termokimyasal süreç olup, bu ürünlerin taşıma, depolama ve yakılmalarının kolay ve birçok sentezlerde kullanılabilir olması pirolizin önemini daha da artırmaktadır. Bu süreç, biyokütleden farklı yakıtları elde etmek için en çok tercih edilen yöntemlerden biridir (Türe, 2001). Elde edilen ürünlerin her birinin bileşimi ve oranları, sisteme beslenen biyokütle materyalinin bileşimine, tabi tutulduğu ön işleme, sıcaklık, ısıtma hızı, alıkonma zamanı, reaksiyon hızı ve uygulanan çalışma basıncına bağlıdır.

Piroliz işlemi ikiye ayrılır, bunlar yavaş ve hızlı pirolidir. Yavaş pirolizde, ısıtma hızı yavaş, sıcaklıklar orta ve uzun kalma zamanları da uzun olarak tanımlanır. Hızlı pirolizin diğer bir adı flash pirolizdir ve yavaş pirolize göre daha çabuk ısıtma hızı ile gerçekleşmektedir. Flash pirolizin en belirgin ısıtma hızının yüksek olması ve piroliz ortamında biyokütlenin kalma süresidir. Bu durum, flash pirolizi yavaş pirolizden ayıran en belirgin özelliktir. Flash pirolizde ısıtma hızı 100 °C/s’nin üzerindedir. Kalma süresi de ms-s derecesindedir. Bu aşamada yoğun ısıtma sağlamak olasıdır. Yavaş pirolizde, oluşan sıvı ürün miktarları orta ve katı ürün miktarı maksimumken, hızlı pirolizde oluşan sıvı ürün miktarı ise yüksektir (Demirbaş, 2005). Flash piroliz, orta sıcaklıklar (400-600 °C) ve yüksek ısıtma hızları (>2 °C/s) ile karakterize edilir. Buharın alıkonma zamanı genellikle 2 saniyeden azdır. Geleneksel yavaş piroliz ile karşılaştırıldığında sıvı ürün en yüksek seviyededir. Hızlı pirolizin kinetik mekanizması oldukça karmaşık olan hızlı bir süreçtir. Yapılan çalışmalar, odunun hızlı piroliziyle ortaya salınan sıvı ve katı+gaz ürünlerin paralel iki reaksiyon sonucu parçalandığı ve sıvı ürünün bir sonraki aşamada gaz hale geçmek üzere ikincil homojen parçalanma reaksiyonlarına uğradığını göstermiştir (Hastaoğlu ve Berruti, 1989). Piroliz sonucu, piroliz koşullarına bağlı olarak, odun kömürü, gazlar, organik bileşikler su, katran gibi maddeler elde edilmektedir (Emmons ve Atreya, 1982). Biyokütle ısıtma sisteminde sıcaklık arttıkça ortaya çıkan sıvı maddenin de paralel olarak artış gösterdiği çalışmalar sonucu gözlemlenmiştir (Williams ve Besler 1996).

Biyokütlenin odun kömürüne dönüştürülmesi esnasında yani pirolizi sırasında biyo-petrol selüloz ve hemiselüloz kimyasal olarak ortaya çıkmaktadır (Piskorz vd., 1986). Piroliz işlemi sonunda biyokömür içerisinde kalan hidrokarbon miktarı değişkenlik göstermektedir ve biyopetrole dönüşen karbonun miktarına bağlıdır.

Çevresel atıkların bertaraf işlemlerinin maliyeti ve iş gücü ihtiyacı düşünüldüğünde bu atıkların farklı alanlarda kullanılabilirliğine yönelik çalışmalar yapılması hem atık kontrolü hem ekonomi açısından önem taşımaktadır. Bu atıkların bazıları özellikle yüksek karbon içeriğine sahip olanlar aktif karbon elde etmek için kullanılabilirler. Aktif karbonlar yüzey alanı ve gözenek hacimleri sayesinde çoğunlukla adsorbsiyon işlemlerinde tercih edilmektedirler. Tarihi M.Ö.'ye dayanan aktif karbonun ile ilgili en önemli gelişme I. Dünya Savaşı'nda hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif karbonun koruyucu gaz maskelerinde kullanılmasıdır (Kumaş, 2015). Sonrasında farklı hammaddelerden üretilmeye başlanmış ve farklı alanlarda kullanım alanı bulmuştur. Kullanımları gün geçtikçe artmakta olup atık su arıtımı için kullanılan konvansiyonel ve daha yenilikçi adsorbanlara ait güncel bilgilerin derlendiği Crini ve arkadaşlarına ait çalışma önemli bir kaynaktır (Crini vd., 2018).

Aktif karbonlar, birçok farklı hammaddeden üretilmektedir. Aktif karbonların küçük boyutlu mikro gözenekleri yüksek adsorbsiyon yeteneğine sahip olmalarını sağlamaktadır. Bu gözeneklerin boyutu ve miktarı ise aktifleştirilme işlemleri ile ilgili olup önemli olan yüksek karbon içeren maddelerin tercih edilmesidir. Yüksek karbon ve kolay ulaşılabilir olduklarından tarımsal atıklar aktif karbon üretiminde kullanılacak önemli hammaddelerdir (Girgis vd., 2007). Kullanılan hammadde içeriği üretilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Kullanılan hammaddenin yoğunluğu üretilen aktif karbonun yoğunluğunu, uçucu madde içeriği de aktif karbonun gözenekliliğini doğrudan etkilemektedir. Üretilen aktif karbonun özellikleri ise direkt olarak kullanım alanlarını etkilemektedir (Kumaş, 2015).

Bu çalışmada, Trakya bölgesinde yaygın olarak bulunan kanola ve orman budama atığı olan çam ağaçlarının karbonizasyonu ile elde edilen ve aktifleştirilen karbon ile Ferrit (Fe_3O_4) kullanılarak reflux metodu ile $Fe_3O_4@AC$ sentezi gerçekleştirilmiştir. Fe_3O_4 gibi manyetik özellik gösteren malzemeler ile ilgili yapılan çalışmalar son yıllarda ciddi bir artış göstermektedir. Ancak aktif karbon ile ilgili yapılan çalışmaların çok büyük bir bölümü sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi/adsorbsiyon üzerine yoğunlaşmıştır (Allwar vd., 2017; Banerjee ve Ogale, 2018; Gökçe ve Aktaş, 2014; Hendawy, 2003; Kong vd., 2017; Pereira vd., 2003; Shim vd., 2001; Yang vd., 2008; Yıldız vd., 2017; Zhou ve Liu, 2017;).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Ferrit (Fe₃O₄)

Manyetik malzemeler grubuna giren Fe₃O₄ (ferrit) ile ilgili yapılan literatür çalışmalarına geçmeden önce manyetik malzemelerle ilgili bilgiler aşağıda verilmektedir.

Manyetik malzemeler, atomların manyetik momentlerinin birbirleriyle etkileşme içine girip girmemesine bağlı olarak çok farklı manyetik özellikler göstermektedirler. Manyetik momentlerin birbirinden bağımsız olarak dışarıya tepki vermesi diyamanyetizma ve paramanyetizmayı oluşturmaktadır. Bu momentlerin birbirleriyle kısa veya uzun mesafede “değiş-tokuş” adı verilen ve etkili olabilen etkileşmeleri sonucu manyetik alan içindeki kollektif hareketler ferromanyetik, antiferromanyetik veya ferrimanyetik davranışları meydana getirir. Manyetik malzemelerin gösterdiği bu farklı manyetik düzenlenimlerin karakterizasyonundaki belirleyici parametreler, manyetik doygunluğun büyüklüğü, sıcaklık ve uygulanan alana göre değişimdir (Umut, 2012).

Diyamanyetizma – Bir malzemeyi oluşturan atomlardaki tüm elektronların, yörüngelerin ve spinlerin toplam manyetik momenti sıfır yapacak şekilde yönelmesi olarak tanımlanmaktadır. Malzeme içindeki bir dış manyetik alanda çiflenen elektronlar toplam alanı azaltacak şekilde yörüngesel hareketlerini değiştirirler. Ardından atomda net bir manyetik moment indüklenir, bu sebeple malzeme içerisinde zıt yönde zayıf bir manyetik alan oluşur (Umut, 2012). Manyetizmanın yaptığı bu davranış, yalnızca malzeme atomları içindeki doğal bir yerleşme sonucu oluşmaktadır. Diyamanyetizma, dışarıdan uygulanan alan şiddeti ile doğru orantılıdır, sıcaklıktan bağımsızdır, bu sebeple diyamanyetik malzemeler sabit bir manyetik doygunluk değeri, negatif ve küçük olarak karakterizasyonu tanımlanır. Diğer manyetik malzemelerin hepsinin atomlarında iç kabuklardaki elektronlar belli oranda benzer davranışlar göstererek diyamanyetik özellik kazanırlar ancak ortaya çıkan zayıf eğilim yok sayılır.

Paramanyetizma – Birbirinden bağımsız hareket eden çiflenmemiş elektronların toplam manyetik momenti sıfırdan farklı olacak şekilde meydana getirdikleri manyetik alandır. Paramanyetizma özellik gösteren bir malzemede net manyetizasyonun sıfır olması dış alan yokluğunda atomik momentlerin ısı enerjisiyle rastgele yönelmesi sonucu oluşur iken, küçük ve pozitif net bir manyetizasyonun oluşumu ise bir dış alan altında momentlerin birbirinden bağımsız şekilde kısmen alan yönünde yönelmesinden kaynaklanır. Sıcaklığın

artırılmasıyla ısı enerjisi ve manyetik momentlerin rastgele yönelme eğilimleri artacağı için manyetizasyonda azalmaya neden olur. Bu duruma Curie yasası ya da Curie-Weiss yasası denir. Bu yasa, sıcaklıkla ters orantılı olarak değişen manyetik doygunluğu ifade eder (Umut, 2012).

Ferromanyetizma – Birbirleriyle, kuvvetli elektron değiş-tokuş etkileşimleri adı verilen hareketi yapan ve net manyetik momente sahip atomların aynı hareketi yapmasıyla oluşan manyetizmadır. Ferromanyetizma özelliği gösteren malzemelerde, birbirleriyle aynı yönde yönelen momentler, oda sıcaklığında kalıcı bir manyetizma oluştururlar (Umut, 2012).

Antiferromanyetizma – Birbirine zıt yönde yönelen ve negatif değiş-tokuş etkileşimi gösteren manyetik momentlerin oluşturduğu manyetizmadır. Bu nedenle malzemenin net manyetizasyonu düşük sıcaklıklarda bir dış manyetik alan altında dahi neredeyse sıfırdır. (Umut, 2012).

Ferrimanyetizma – Ferrimanyetik malzemelerde de komşu manyetik momentler birbirleriyle zıt yönde yönelmişleridir. Ancak ters yönlü hareketlerin büyüklüklerinin aynı olmamasından ötürü kalıcı manyetizasyon oluşur. (Umut, 2012).

2.1.1. Ferritle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Wang vd. (2017), çalışmalarında mikrodalga emilimi ve elektriksel özellikleri olan kobalt ferrit (CoFe_2O_4)-polianilin (PANI)/polyester (PET) kumaşı kolay bir yöntemle hazırlamışlardır. Öncelikle, PANI kimyasal oksidatif polimerizasyon ile hazırlanmıştır. İkinci olarak, CoFe_2O_4 nanoparçacıkları ve PANI çözeltisi, epoksi reçinesinde homojen olarak dağıtılmış ve PET kumaş üzerine kaplanmıştır. Elde edilen kumaşın kimyasal yapısını, yüzey morfolojisini ve termal stabilitesini kontrol etmek için FTIR (iki bileşimin aynı olup-olmadığı, bağ durumu), SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve TGA ile araştırılmıştır. FTIR, PANI'nın iletken formunun bu kompozit kumaşa var olduğunu göstermiştir. SEM görüntüleriyle, bir epoksi reçine filminin PET kumaşın yüzeyine CoFe_2O_4 nanopartikülleri ile kaplandığı ve PANI'nın içinde eşit olarak dağıldığı gözlemlenmiştir. TGA eğrileri, CoFe_2O_4 -PANI/PET kumaşının ağırlıkça yaklaşık %15,1 CoFe_2O_4 nanopartikül içerdiğini ve kaplama işleminin termal stabilite üzerinde biraz olumsuz etki gösterdiğini göstermiştir. Minimum yansımaya kaybı (RL), 11,5 GHz'de -18,1 dB'ye (>%90 absorpsiyon) ulaşmıştır ve -10 dB'yi aşan etkili absorpsiyon bant genişliği, yaklaşık 3 mm'lik bir eşleşme kalınlığı ile 2,8 GHz (9,6-12,4 GHz)

olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, CoFe₂O₄-PANI/PET kumaşının iyi mikrodalga zayıflatma performansına sahip olduğunu göstermiştir.

Sedighi vd. (2018), bu çalışmalarında, önemli manyetik davranışa sahip yeni bir elektriksel olarak iletken, esnek tekstil bazlı yapıyı araştırmışlardır. Süperparamanyetik özelliklere sahip elektriksel olarak iletken bir kumaşı, poly(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)/manyetit (mıknatıs taşı) nano partiküllerini kullanarak üretmişlerdir. Manyetit nanopartiküllerinin yerinde kimyasal sentezi ve biriktirilmesi, tiyoüre kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve ardından, çok işlevli iletken bir kumaş tasarlamak için 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT)'in vakum koşulu olmadan kimyasal buhar biriktirmesi yapılmıştır. Kumaşa applike olan manyetit/PEDOT'un elektriksel direnci, $1000\Omega\text{cm}^{-1}$ 'den daha düşük olarak ölçülmüştür. Muamele edilen kumaşlarda önemli UV koruması, *S. aureus*'a karşı antibakteriyel aktiviteler ve elektromanyetik etkilere karşı koruyucu davranışlar elde edilmiştir. İşlem gören kumaşların morfolojisi ve partikül boyutları ve bunların kumaş üzerindeki dağılımı, kristal fazı, manyetizasyon özellikleri ve kimyasal yapısı, taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD), titreşimli numune manyetometrisi (VSM), enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile karakterize edilmiştir. İşlem gören kumaşların gerilme ve elektriksel özellikleri prob cihazı ile ölçülmüştür. Manyetit/polyester (PET) kumaş ve PEDOT/manyetit PET kumaşın gram pozitif *S. aureus* bakterisine karşı antibakteriyel aktivitesi her ikisi için de %99 bulunmuştur. Polimer içeren demir oksit parçacıkları, bakterilere daha az temas eden yüzeyden dolayı antibakteriyel davranışı azalmıştır. Süperparamanyetik demir oksit ayrıca biyofilmlere karşı yüksek antibakteriyel aktivite sergilemektedir. PEDOT ve PEDOT/Fe₃O₄ nano parçacıklara sahip kumaş, özellikle düşük dalga boyunda, bozulmamış ve manyetit ile çökeltilmiş kumaşlara kıyasla daha iyi UV korumasına sahiptir. Bu nedenle, PEDOT, ultraviyole B ve C içinde PET kumaşın UV korumasını artırmaktadır. Manyetit nano parçacıklarının kumaş üzerine daha fazla birikmesinin kumaş UV korumasını geliştirebileceği sonucuna varılmıştır.

Cireli vd. (2008), baryum ferrit katkılı polianilin filmi ile kaplanmış pamuklu kumaşın elektromanyetik ve elektriksel özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, geniş bantta mikrodalga emici özelliği olan kumaşların üretilmesini amaçlamışlardır. Bu amaçla pamuklu kumaşlar, kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi kullanılarak polianilin (PANI) ile kaplanmıştır. Kaplanmış kumaşların direnç değerleri üzerindeki etkisi araştırılmış. En düşük direnç değerlerini sağlamak için en uygun işlem koşulları belirlenmiştir. Kumaş, dolgu maddesi

olarak farklı oranlarda baryum ferrit tozu eklenerek PANI ile kaplanmıştır. Sonuç olarak, 1M HCl, 0,5M anilin ve 0,5M amonyum persülfat kullanılarak kaplanmış kumaşın minimum direnç değerlerinin 350 Ω 'u, kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile toplam 4 saatlik polimerizasyon süresi boyunca elde edilmiştir. Elektromanyetik parametrelerin sonuçları, PANI, %10 baryum ferrit katkılı PANI ve %30 baryum ferrit katkılı PANI ile kaplanan kumaş numunelerinin yansıma kaybının sırasıyla 11, 11 ve 17 dB olduğunu göstermiştir. Ayrıca, elektromanyetik parametrelerin sonuçları, kumaş kaplı PANI'nın absorpsiyon değerlerinin 6-14 GHz frekans aralığında ortalama %48 olduğunu göstermiştir. Mikrodalga emici tekstil malzemesinin bu uygun maliyetli işlemle başarılı bir şekilde üretilebileceği ve kumaşın mikrodalga emici materyaller ve elektromanyetik koruyucu materyaller olarak kullanım potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Golmohammadi vd. (2019), manyetit nanopartikülleri kullanarak sudan Reactive Yellow 15 boyasının uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Bunun için 8,5 g/L Demir (III) Klorür ve 2,3 g/L Demir (II) Klorür, 80 °C'da azot atmosferinde suda çözünerek amonyak ilave edilmiştir ve manyetik bölüm ayrılarak kurutulmuştur. Bu manyetik parçaya tetra etoksisilan, etanol ve amonyak karıştırılmıştır. Bu işlemde elde edilen $Fe_3O_4@SiO_2$ molekülüne etanol, dimetil oktadesil[3-(trimetoksilpropil)]amonyum klorür iyonik çözeltisi eklenerek 25 °C'da 6 saat işleme tabi tutulmuştur. 10 mg manyetik absorban, 200 μ L metanol içerisinde sonikasyon ile disperse edilmiştir ve 10 mL Reactive Yellow 15 çözeltisine ilave edilmiştir. pH 2'de 350 W'da 3 dakika sonikasyon işlemi yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarıyla pH 2 ve 7 de daha iyi absorblanabilir olduğu bulunmuştur. Araştırma sonucunda Reactive Yellow 15 boyası ile manyetik materyal arasında bir elektrostatik çekim kuvveti ve benzen halkalarından dolayı hidroskobik ve π -katyon etkileşiminden dolayı absorpsiyon gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar, iyonik sıvı ile modifiye edilen manyetik nanopartiküllerinin, Reactive Yellow 15'in atık sudan uzaklaştırılması için uygun bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Gogoi vd. (2017), yeşil çay kateşinini sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için β -CD kaplı Fe_3O_4 /karbon nanokompozitler sentezlenmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan aktif karbon Akasya Arabika bitkisinin karbonizasyonu ile elde edilmiştir. Çalışmanın sonunda adsorpsiyon pH'a bağlı olduğu ve β -CD kaplı Fe_3O_4 /karbon nanokompozitin uygun yüzey fonksiyonel polaritesi nedeniyle en yüksek adsorpsiyon kapasitesini sağladığı sonucuna varılmıştır.

Gong vd. (2007), bu çalışmada, hem süperparamanyetik hem de antibakteriyel özelliklere sahip iki işlevli $Fe_3O_4@Ag$ nanopartiküllerini üretmek için misel tekniğini kullanmışlardır. Bu misellerin nano ölçekli reaktörler olarak görev yapabildiği ve reaksiyonun misellerde kontrollü bir şekilde gerçekleşeceği, bunun da kontrollü özelliklere sahip nanopartiküllerin oluşumuyla sonuçlanacağı bilindiği için ters misel tekniği kullanılmıştır. Nanopartikül çapları yaklaşık 60 ± 20 nm olarak ölçülmüştür. $Fe_3O_4@Ag$ nanopartiküllerinin antibakteriyel özellikleri araştırmak için *E. Coli*, *S. Epidermidis* ve *B. Subtilis* bakterileri seçilmiştir. Sonuçlar, $Fe_3O_4@Ag$ nanopartiküllerinin farklı bakteri türleri için geniş bakteriyel kapasiteye sahip olduğunu göstermiştir. $Fe_3O_4@Ag$ nanopartiküllerinin süperparamanyetizması nedeniyle, bakterisidal etki meydana geldikten sonra sudan kolayca çıkarılmışlardır. Aynı zamanda nanopartiküllerin geri dönüştürülüp tekrar kullanılabilmesi açıklanmıştır. Bu sonuçlar, $Fe_3O_4@Ag$ nanopartiküllerinin su dezenfektanları olarak uygulamaya sahip olabileceğini göstermiştir.

2.2. Aktif Karbon

Aktif karbon, kimyasal ayrıştırma yolu ile nitelenemeyen ya da yapısal formülü olmayan fazla gözeneğe sahip karbonlu amorf malzemelere verilen terminolojik bir addır. Aktif karbonlar insan sağlığına zararsızdır ve çok amaçlı kullanılabilen değerli adsorbanlardır. Aktif karbonların adsorpsiyon yetenekleri yüzey alanlarının yüksek olmasından, mikrogözenek yapılarından ve yüzey aktivitelerinin yüksek dereceli olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple sıvı ve gaz bileşimlerinden zararlı kısımlarını saflaştırma, fazla klordan arındırma, koku ve renk uzaklaştırmada ve nicel geri kazanımı ortaya çıkarmada, derişik halli maddeleri uzaklaştırmada ya da onları yapıcı değiştirmede aktif karbonlardan yararlanılır (Gündoğdu, 2010).

İlk çağdan beri kullanılan aktif karbonların adsorban özelliği bilinmektedir. Hippocrates odun kömürü tozunun kötü kokuları uzaklaştırabileceğini önermiştir. Aktif karbonun endüstriyel sanayide kullanımını 18. yy sonlarında kimyager K.W. Scheele'nin odun kömürü kullanarak gazları adsorbe etmesiyle başlamıştır. Rus akademisyen Lovits ise organik madde içeren tartarik asit çözeltisinin rengini gidermek için odun kömürü kullanmıştır (Gündoğdu, 2010).

Aktif karbonun hammaddesi, çok sayıda maddeden laboratuvar ölçeğinde hazırlanabilmektedir. Ancak en fazla kullanılan ticari aktif karbon hammaddeleri kömür, linyit,

turba, odun ve Hindistan cevizi kabuğudur. Bu maddelerden elde edilen aktif karbonların iç yüzey alanı 500-1500 m²/g derecesindedir (Orbak, 2009).

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden ayıran özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- Nem giderme işlemine ihtiyaç olmamaktadır,
- Polar olmayan veya çok az polar özellik gösteren molekülleri adsorplama özelliğine sahiptir,
- Adsorpsiyon özelliğinin temelinde van der Waals bağları bulunmaktadır ve bu nedenle rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacı diğer adsorbentlere göre düşüktür (Orbak, 2009).

Aktif karbonu sahip olduğu gözenek yapısı ve çeşitliliği, diğer bazı adsorbentlerden farklı kılmaktadır. Gözenek yapısı makro gözenek ($r > 500 \text{ \AA}$), mezo gözenek (geçiş gözenekleri) ($20 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$) ve mikro gözenek ($r < 20 \text{ \AA}$) olmak üzere üç grupta incelenir (Orbak, 2009).

2.2.1. Aktif Karbon ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

To-Uyen vd. (2020), bu çalışmalarında, endüstriyel atıklardan yapılan aktif karbonun, antibiyotiklerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılma potansiyelini araştırmışlardır. Aktif karbon hazırlamak için öncül olarak saman, Limonia acidissima kabuğu, avokado kabuğu, çay atığı ve muz kabuğundan elde edilen tarımsal atıkları kullanılmıştır. Karbonize malzemelerin istenen yüzey alanı ve gözenek boyutu, 500 °C'luk bir sıcaklıkta aktivasyon ajanı olarak KOH kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Yüzey morfolojisini ve amorf karbon oluşumunu belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınımı kullanılmıştır. Kömürleşmiş malzemelerin yüzey fonksiyonel grupları, beş aktif karbon malzemenin spesifik yüzey alanını (BET) ortaya çıkaran Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile karakterize edilmiştir. Analitik sonuçlar, samandan üretilen aktif karbonun, beş aktif karbon türü arasında üstün özellikler ve en yüksek siprofloksasin giderme etkinliği sergilediğini göstermektedir. Yüzey alanı 494,92 cm²/g'ye ve toplam gözenek hacmi 0,494 cm³/g'ye ulaşmıştır. Ayrıca, siprofloksasin adsorpsiyon etkinliği, 20 mg/L'lik bir konsantrasyonda %93,34'e ulaşmıştır. Bu

çalışmanın sonuçları, endüstriyel atıklardan yapılan aktif karbonun, antibiyotiklerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.

Rajendran vd. (2015), çalışmalarında *Leucaena leucocephala* tohum kabuğu atığından aktif karbon elde etmişlerdir. *Leucaena leucocephala* tohum kabuğu küçük ebatlara parçalanmıştır. Malzeme 2 saat boyunca kaynayan %10'luk H_3PO_4 çözeltisi ile emprenye edilmiştir ve 24 saat aynı çözeltide bekletilmiştir. 24 saatin sonunda malzeme kurutulmuştur ve 120-130 °C'da karbonize edilmiştir. Kurutulan malzeme toz haline getirilip 60 dakika boyunca 800 °C'da aktive edilmiştir. Ardından asidin uzaklaştırılması için destile su ile yıkanıp 3 gün güneş ışığında kurumaya bırakılmıştır. Kömürleşmiş malzeme ince bir toz haline getirilmiştir. Çalışma sonucu *Leucaena leucocephala* tohum kabuğu atığından elde edilen aktif karbonlar önemli yüzey alanı göstermiştir. Yüzey gruplarının konsantrasyonu, çeşitli aktivasyon koşullarına bağlı olarak değişmiştir. Sonuç olarak elde edilen aktif karbonların, organik maddeleri solisyondan adsorbe etme kabiliyetinden dolayı tekstil atıklarının uzaklaştırılması için kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

Mopoung vd. (2015), bu araştırma, demirhindi tohumundan KOH aktivasyonu ile aktif karbonun karakterizasyonunu incelemiştir. 0,5:1–1,5:1 KOH:demirhindi tohumu odun kömürü oranlarının ve 500–700 °C aktivasyon sıcaklıklarının etkileri incelenmiştir. FTIR, SEM-EDS, XRD ve BET, demirhindi tohumunu ve bunlardan hazırlanan aktif karbonu karakterize etmek için kullanılmıştır. Analizde, yüzde verim, iyot sayısı, metilen mavisi sayısı ve Fe (III) adsorpsiyonunun ön testi de araştırılmıştır. KOH aktivasyonlu demirhindi tohumundan hazırlanan aktif karbonun yüzde verimi, artan aktivasyon sıcaklığı ve ağırlıkça %54,09 ile %82,03 aralığında azalmıştır. XRD sonucu, aktif karbondaki bir potasyum bileşiminde yüksek kristallik göstermiştir. EDX ile aktif karbondaki ana elementler C, O, Si ve K olarak bulunmuştur. İyot ve metilen mavisi adsorpsiyonunun sonuçları, aktif karbonun gözenek boyutunu çoğunlukla mezo gözenek ve makro gözenek aralığında göstermiştir. Aktif karbonun ortalama BET gözenek boyutu 67,9764 Å ve BET yüzey alanı 2,7167 m²/g bulunmuştur. Son olarak, Fe (III) adsorpsiyon testi için 500 °C aktivasyon sıcaklığı ve 1:1 KOH:demirhindi tohumu odun kömürü oranı ile üretilen demirhindi tohumu bazlı aktif karbon kullanılmıştır. Fe (III)'ün alkali koşullarda adsorbe edildiği ve 0,0069-0,019 mg/g kapasite adsorpsiyonu ile Fe (III) başlangıç konsantrasyonunun 5'ten 20 ppm'ye çıkarılmasıyla adsorpsiyonun arttığı gösterilmiştir.

Djilani vd. (2012), bu çalışmalarında, bitkisel kökenli lignoselülozik atıklardan yeni adsorbanların geliştirilmesini araştırmışlardır. Bu amaçla kahve telvesi (CG), kavun tohumları (MS) ve portakal kabuğu (OP) gibi tarımsal atıklar kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonlar, X-ışını kırınımı (XRD), kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterizasyon yapılmıştır. Bu yeni malzemelerin adsorpsiyon verimliliği o-nitrofenol ve p-nitrotoluen olmak üzere iki model organik kirletici ile test edilmiştir. Yeni adsorbanlarla elde edilen eliminasyon oranının %70 ile %90 aralığında olduğu görülmüştür. Bu bileşiklerin adsorpsiyon kinetiği, ikinci dereceden bir model kullanılarak ölçülmüştür ve açıklanmıştır. Adsorpsiyon dengesine ulaşmak için gereken sürenin 75 ile 135 dakika arasında olduğu görülmüştür. Kirletici maddelerin maksimum alımının yanı sıra adsorpsiyon kinetiğinin de temelde adsorbanların kimyasal özelliklerine bağlı olduğu gösterilmiştir.

Köseoğlu ve Akmil Başar (2015), bu çalışmalarında, meyve suyu endüstrisinin atığı olarak bilinen portakal kabuğundan, çinko klorür ($ZnCl_2$) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) kullanarak düşük maliyetli aktif karbonu kimyasal aktivasyon yoluyla üretmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığının ve aktivasyon reaktiflerinin tipinin aktif karbonun yüzey ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Aktivasyon sıcaklıkları ve doyma oranları sırasıyla 500–1000 °C ve 1:1 aralığında seçilmiştir. K_2CO_3 ve $ZnCl_2$ aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbonların BET yüzey alanı sırasıyla 1352 m²/g ve 1215 m²/g iken aktif karbonların karbon içeriği %70 olarak sonuçlanmıştır. Hem K_2CO_3 hem de $ZnCl_2$ için sıcaklıktaki bir artış, aktif karbonların veriminde azalmaya yol açmıştır. $ZnCl_2$ serisinin verimi K_2CO_3 'ünkinden daha yüksek çıkmıştır. Elde edilen aktif karbonların, mikro gözenekli olduğu görülmüştür.

Vunain vd. (2017), bu çalışmada, sulu çözeltilerden Bakır (II) iyonlarının uzaklaştırılması için baobab meyve kabuklarından fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyonla hazırlanan düşük maliyetli aktif karbonu (AC) değerlendirmişlerdir. Hazırlanan aktif karbon numuneleri, N₂-adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, SEM, FTIR, EDX ve XRD analizi kullanılarak karakterize edilmiştir. 700 °C'da aktive edilen numune, fizikokimyasal özellikleri ve BET sonuçları ticari bir numuneye benzer olduğu için optimize edilmiş numune olarak seçilmiştir. Optimize edilmiş numunenin N₂-adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları; mikro gözenek hacmi 0,3764 cm³/g, gözenek boyutu 1,45 nm, toplam gözenek hacmi 0,4330 cm³/g ve BET yüzey alanı 1089 m²/g ortaya çıkmıştır. pH, başlangıç bakır konsantrasyonu, temas süresi, adsorban dozajı ve sıcaklık gibi operasyonel parametreler parti modunda çalışılmıştır. Denge verileri,

adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevish (D-R) modelleri olmak üzere üç farklı izoterm modeli kullanılarak test edilmesiyle elde edilmiştir. Bakır adsorpsiyonunun, maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 3,0833 mg/g olan Langmuir izoterm modeli ile iyi bir şekilde ilişkili olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon işleminin kinetiği, sözde birinci derece ve sözde ikinci derece modellerle test edilmiştir. Sözde ikinci derece kinetik model, incelenen deneysel veriler için en iyi ilişkiyi sağlamıştır. Çalışma, bakır iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması için değerli bir adsorban kaynağı olarak baobab meyve kabuklarının etkili bir şekilde kullanılmasını sağlamıştır.

Gündoğdu (2010), yaptığı çalışmada çay fabrikası atıklarından $ZnCl_2$, KOH ve H_2SO_4 kimyasalları kullanarak kimyasal aktivasyonla üç farklı karakterde aktif karbon üretmiştir. Aktif karbonlar çok çeşitli yöntemlerle karakterize edildikten sonra sulu çözeltiden adsorpsiyon performansları organik ve inorganik karakterli bazı türler üzerinde test edilmiştir. Üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının başlangıç materyali olan fabrika çay atığı (FÇA)'na göre oldukça büyüdüğü görülmüştür. $ZnCl_2$ ile reaksiyon esnasında, katalizör miktarındaki artış sonucu hem karbon yüzdesi hem de mezogözenek yapının artış eğiliminde olduğu görülmüştür. Bu sayede büyük moleküllü yapıların adsorpsiyonunda amaca göre adsorban üretimi söz konusu olabilmektedir. Elde edilen sonuçlar ışığında, FÇA'nın aktif karbon üretiminde kullanılabileceği ve elde edilen aktif karbonların da çeşitli endüstriyel atık sulardan hem organik hem de inorganik karakterli kirleticileri yüksek performansla uzaklaştırabileceği görülmektedir.

Oğuz (2013), yaptığı çalışmada, pamuk ve mısır sapından aktif karbon üretimini, iki aşamada gerçekleştirmiştir. Bunlardan birincisi karbonizasyon, ikincisi ise aktivasyondur. Karbonizasyon prosesinde; inert ortam CO_2 kullanılmış; etüvde bekleme süresi ve farklı kimyasal ortamlarının aktif karbon niteliğine etkisi incelenmiştir. Kimyasal aktivasyon prosesinde aktifleyici madde olarak $ZnCl_2$, HNO_3 , H_2SO_4 ve KOH kullanılmıştır. Farklı yakma sıcaklıkları ve farklı aktive edici maddelerin aktif karbon üretiminde ürünün nitelik ve niceliğine etkisi incelenmiştir. 600 °C, 700 °C ve 800 °C'ta yapılan denemelerin sonucu olarak katı ürün veriminin sıcaklığın artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Pamuk sapı ve mısır sapı hammaddelerinden elde edilen aktif karbonları yüzey alanları açısından değerlendirecek olursak 600 °C ve 72 saat bekleme sürecinden sonra 800 °C yakma işlemi sonucunda elde edilen aktif karbonların yüzey alanları ölçüldüğünde en yüksek BET yüzey alanına sahip numunenin 123 m²/g yüzey alanıyla mısır sapının H_2SO_4 kimyasalıyla emdirme yapılan numunenin sahip

olduğu görülmüştür. Bu çalışmada kimyasal aktivasyon için $ZnCl_2$, HNO_3 , KOH ve H_2SO_4 maddeleri kullanılmış olup en iyi verim için en uygun maddenin $ZnCl_2$ olduğu görülmüştür.

Gökara (2013), iğde meyvesi çekirdeğinden elde edilmiş aktif karbon kullanılarak çözeltideki metilen mavisi, rhodamine B ve malahit yeşili boyarmaddelerinin adsorpsiyonla giderimini incelemiştir. Bu çalışmada, adsorpsiyon veriminde etkili olan pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve sıcaklığın etkilerini incelemiştir. Aynı zamanda adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon kinetiği de gözlemlenmiştir.

Aydın Şamdan (2013), kabak çekirdeği kabuğunu kullanarak iki farklı türde aktif karbon üretimi gerçekleştirmiştir. Birinci türün eldesinde çinko klorür, ikinci türün eldesinde ise fosforik asit kullanmıştır. Elde ettiği bu aktif karbonların da karakterizasyonlarını incelemiştir. Aktif karbonların ortama gözenek çapı, gözenek hacmi, gözenek boyutu ve BET yüzey alanlarının üzerindeki etkileri gözlemek için 1:1, 2:1, 3:1 emdirme oranlarında ve 400, 500, 600 °C karbonizasyon sıcaklıklarında denemelerini gerçekleştirmiştir. Sonuç olarak, farklı özelliklerdeki aktif karbonların üretiminde kabak çekirdeği kabuğunun kullanılabilmesi görülmüştür. Aynı zamanda, atık sulardan organik ve inorganik maddelerin gideriminde de üretilen bu aktif karbonların kullanılabilmesi sonucuna varmıştır.

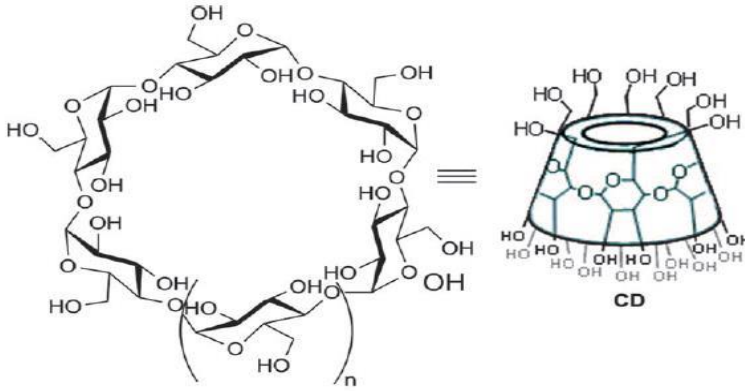
Demiral ve Çemrek Kul (2015), yaptıkları çalışmada kestane kabuğunun pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sonucu çıkan ürünlerin verimlerinin etkileri incelenirken ısıtma hızı, gaz akış hızı ve piroliz sıcaklığı parametreleri gözlemlenmiştir. En yüksek katran verimi olan %18,70 değerine 50 °C/dk⁻¹ ısıtma hızında, 150 cm³dk⁻¹ gaz akış hızında ve 400 °C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır.

Özdemir (2013), yaptığı çalışmada şarap endüstrisi atığı olan üzüm saplarından aktif karbon üretmiştir. Üretimde fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerini kullanmıştır. Aktif karbon eldesinde ilk olarak farklı süre ve sıcaklıklarda azot gazı ve saf karbondioksit atmosferinde fiziksel aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Ardından farklı oranlardaki $ZnCl_2$ /üzüm sapları farklı sürelerde çinko klorürle reaksiyona girerek kimyasal aktivasyon gerçekleşmiştir. Hazırlanan en büyük yüzey alanına sahip aktif karbon örneğinin adsorplama etkinliğini ortaya koymak amacıyla, Cr(VI) içeren çözeltilerle adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın giderilmesi üzerine; başlangıç pH'ı, adsorbent dozu, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkileri incelenmiş, elde edilen

sonuçlar adsorpsiyon izotermlerine uygulanmış ve elde edilen aktif karbonun Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

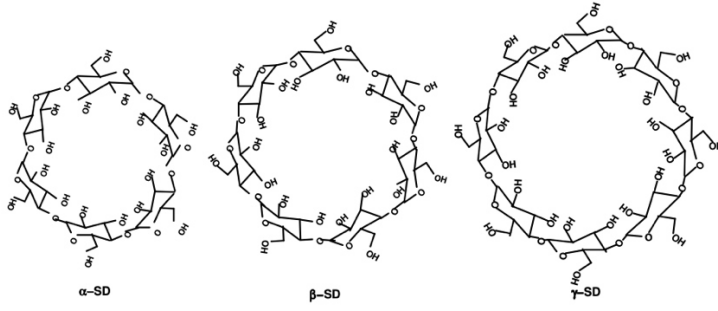
2.3. Siklodekstrin

Siklodekstrinler (CD), enzimatik olarak parçalanmış nişastadan elde edilen bileşiklerdir. İç kısmı hidrofobik, dış yüzeyi ise hidrofilik özelliktedir. Bu yapıları sayesinde konakçı-konuk tipinde çeşitli katı, sıvı ve gazlarla inklüzyon kompleksi oluşturabilmektedirler. Biyolojik bir ürün olmaları ve inklüzyon kompleksi oluşturabilme özellikleri sebebiyle CD'lere olan ilgi yüksektir. Konuk molekülün ısı, uçuculuk, çözünürlük ve ışık gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri inklüzyon kompleksi ile geliştirilebilmektedir. Gıda, kozmetik, kimya, eczacılık, tekstil ve tarım gibi alanlarda endüstriyel amaçlı kullanılmaktadır (Avcı ve Dönmez, 2010).



Şekil 2.1. Siklodekstrinin kimyasal yapısı (Loftsson ve Duchene, 2007)

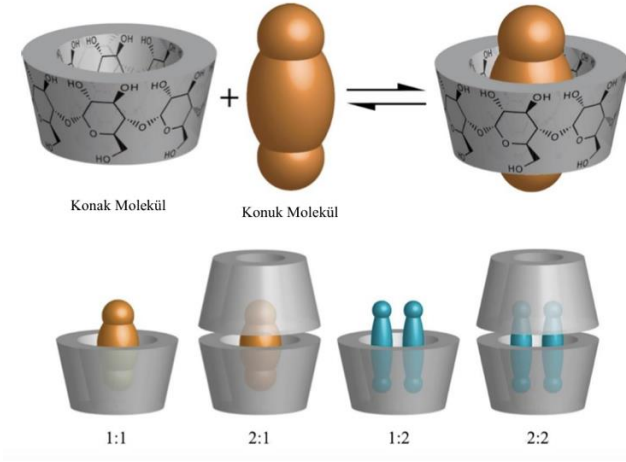
1891 yılında Villier tarafından hazırlanan belgelerde ilk defa CD'lere ait bilgilere ulaşılmıştır. Villier selülozin adını verdiği ilk CD'leri *Bacillus amylobacter* ile nişastadan üretmiştir. 1903 yılında ise Sharding, siklik yapılarını belirlediği CD'lere α ve β dekstrinleri demiştir (Avcı ve Dönmez, 2010).



Şekil 2.2. α, β, γ-siklodekstrinlerin kimyasal yapısı (Szejtli, 2004)

CD'lerin inklüzyon kompleksi oluşturabildikleri ilk defa 1948 yılında bulunmuştur. 1970'li yıllara gelindiğinde Japonya ve Macaristan'da endüstriyel amaçlı üretimleri başlamıştır. CD'lerin üç türü de endüstriyel amaçlı üretilmektedir. CD'lerin üretimi 1990 yılında 850 ton, 1998 yılında 6000 ton, 2000'li yıllarda ise 10000 tonun üzerindedir. Japonya, dünyada en fazla üretim ve tüketim oranına sahiptir. 2000 yılındaki CD kullanımınının 1800 ton olduğu açıklanmıştır. Türkiye'de endüstriyel amaçlı üretimi henüz bulunmamaktadır (Avcı ve Dönmez, 2010).

Inklüzyon kompleksleri, CD'ler ve konuk moleküller arasında kovalent olmayan etkileşimlerle gerçekleşir. Konuk molekülün hidrofobik yapısı ile CD'lerin hidrofilik kavimleri etkileşerek inklüzyon kompleksleri oluşmaktadır. Konuk molekülün büyüklüğü ve özellikleri ile CD molekülünün kavite büyüklüğüne bağlı olarak çeşitli inklüzyon kompleksleri oluşur. Tek bir konuk molekül ile tek bir CD molekülün etkileşmesiyle 1:1 inklüzyon kompleksleri, tek bir konuk molekül ile iki CD molekülün etkileşmesiyle 1:2 inklüzyon kompleksleri ve iki konuk molekül ile tek bir CD molekülünün etkileşmesiyle de 2:1 inklüzyon kompleksleri meydana gelir. Şekil 2.3'te farklı molar oranlarına sahip inklüzyon komplekslerine ait görseller verilmiştir. CD'lerin, konuk moleküllerle kovalent bağ yapmasıyla farmasötik amaçlarla kullanılabilen ürünler elde edilir (Çelen vd., 2015). İyi bir inklüzyon kompleksi oluşumu için bağlanacak molekülün siklodekstrinin boşluğunu doldurması ve boşluğun çeperleri ile temas halinde olması gerekir (Akçakoca ve Atav, 2006). Bu sebeple tezde yapılan çalışmalarda 2:1 (CD:ürün) inklüzyon kompleksleri oluşturulmuştur.



Şekil 2.3. Farklı molar oranına sahip inklüzyon kompleksleri (Crini, 2014)

Tekstil sektöründe CD'ler, tüm terbiye işlemlerinde, özellikle de boyama ve bitim işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Boyamada çözünürlüğü az olan boyarmaddelerin çözünürlüğünü arttırmada ve düzgün boyama eldesi için retarder etkisiyle boyarmaddenin kontrollü salınımında faydalanılmaktadır. Bitim işlemlerinde ise giysilik kumaşların konfor özelliklerinin artırılmasında, tıbbi tekstillerde hijyen özelliklerinin kazandırılmasında yoğun olarak kullanılmaktadır. Kimyasal maddelerle kompleks oluşturarak tekstil yüzeyine bir veya daha fazla fonksiyonel özellik kazandırılmasına yardımcı olurlar. Bu özelliklerden bazıları, antibakteriyel, antimikrobiyal, UV koruyucu, buruşmazlık, güzel koku salınımı vb. olarak söylenebilir (Şengöz ve Öztanır, 2009).

Çok fonksiyonlu yardımcı maddeler ve enerji tasarruflu işlemler tekstil kimyasal endüstrisinin öncelikleri olarak ortaya çıkmaktadır. 1980'li yılların sonlarında CD'leri tekstil uygulamalarında kullanma çalışmaları başlamıştır. Bu durum CD'lerin oluşturabildikleri inklüzyon komplekslerinin son zamanlarda popüler olan deodorant, aroma ve antimikrobiyal bitim işlemlerine uygulanabilmesi ve ayrıca atık maddelerin işlenmesinde kullanılmasıyla yaygınlaşmıştır. (Şengöz ve Öztanır, 2009).

İnküzyon kompleksi oluşumu sonrasında misafir molekülün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri değişebilmektedir. Tersine düşük çözünürlüğe sahip konuk moleküllerin kompleks formunda iken çözünürlükleri artmaktadır. Ayrıca tekstil alanında siklodekstrin kullanımı, çevresel açıdan önemli bir faktördür. Siklodekstrinler biyolojik olarak parçalanabildikleri için atık suda herhangi bir çevresel soruna yol açmamaktadır (Şengöz ve Öztanır, 2009). Bu tezde,

bu açıklamalardan yararlanılarak siklodekstinler ile oluşturulan inklüzyon kompleksleri kullanılmıştır.

2.3.1. Siklodekstrin ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Bocanegra-Diaz vd. (2003), çalışmalarında, bir inklüzyon kompleksi ile manyetit ve β -siklodekstrinden bir ferromanyetik sıvı elde etmişlerdir. Manyetit ve β -siklodekstrin kompleksi FTIR spektroskopisi, X-ışını kırınımı/termal analiz (TG/DTA), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve atomik absorpsiyon spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Bu çalışma, siklodekstrinlerin, manyetit şeklinin ve nano boyutunun β -siklodekstrin boşluğuna dahil edilmesinin kontrolünde anahtar rolünü güçlü bir şekilde ortaya koymuştur.

Grechin vd. (2007), bu çalışmada, farklı birincil, ikincil ve üçüncül uçucu alifatik aminler için sabit monoklortriazin ikameli β -siklodekstrin ile selüloz malzemelerin koordinasyon ve adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Konuk maddelerin dahil edilmesi için erişilebilen siklodekstrin miktarları, farklı yapıdaki uçucu aminler ile kompleksleşme reaksiyonu kullanılarak belirlenmiştir. Sikloheksilamin, tekstil yüzeyinde adsorpsiyon olmadan komplekslenen en uygun model bileşik olarak seçilmiştir.

Krishnaswamy vd. (2012), bu çalışmaları, 1:1 oranında β -siklodekstrin (BCD) ile kateşinin (CAT) nano kapsüllemesi, moleküler inklüzyon yöntemi ile nano-enkapsüle toz (BCD+CAT) üretimi ile sonuçlanmıştır. CAT ve BCD arasındaki etkileşimler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), X-ışını kırınımı yöntemi (XRD) ve Raman lazer spektroskopisi (RLS) ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kuvvetle doğrulanmış supra moleküler kompleks oluşumunu göstermiştir. Nano kapsüllemiş toz için elde edilen DSC termografisi, kateşinin ve BCD'de bulunan 100, 150 ve 200 °C'da zirvelerin tamamen kaybolması ile 250 °C'da yeni endotermik erime zirvesinin ortaya çıkmasıyla sonuçlanmıştır, ayrıca spektral karakterizasyon (RLS) ile de onaylanmıştır. 67 ile 470 nm arasında değişen partiküller, SEM mikrografları ile elde edilmiştir. Nano kapsüllemiş toz için 0° ile 80° arasında XRD ile yapısal karakterizasyon, ortalama partikül boyutu 518,78 nm olan kristalden amorf faza durum değişikliğini göstermiştir. Bu çalışmadan, kateşinin BCD'e dahil edilmesinin mümkün olduğu ve nano düzeyde karmaşık bir yapı oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, biyomedikal ve nutrasötik uygulamalarda antioksidanların ilaç dağıtımında etkili bir araç olabileceğini göstermiştir.

Gönülşen (2013), yüksek lisans tezinde koku içeren β -siklodekstrin ve mikrokapsülleri karşılaştırarak salınım davranışlarını incelemiştir. Koku veren uçucu yağ olarak portakal yağı seçilmiştir. β -siklodekstrin ile 1:2 mol oranında yoğurma tekniği kullanılarak inklüzyon kompleksleri hazırlanmıştır. Portakal yağının koaservasyon yöntemine göre de etil selüloz esaslı mikrokapsüller hazırlanmıştır. Hazırlanmış olduğu bu kapsülleri pamuklu kumaşa aplike etmiştir. Ardından yıkama yapılmamış, 1 yıkama ve 5 yıkama yapılmış kumaşların koku salım davranışları mikrogram cinsinden tartım yapan hassas terazi ile azot gazı varlığında kumaş ağırlığındaki değişim incelenmiştir. Ölçüm sonuçlarında β -siklodekstrin ile hazırlanan kapsüllerin kokuyu daha hızlı bıraktıkları gözlemlenmiştir. Aynı zamanda aplike edilen kapsül miktarı arttırıldığında, koku salınım hızlarının da yükseldiği gözlemlenmiştir.



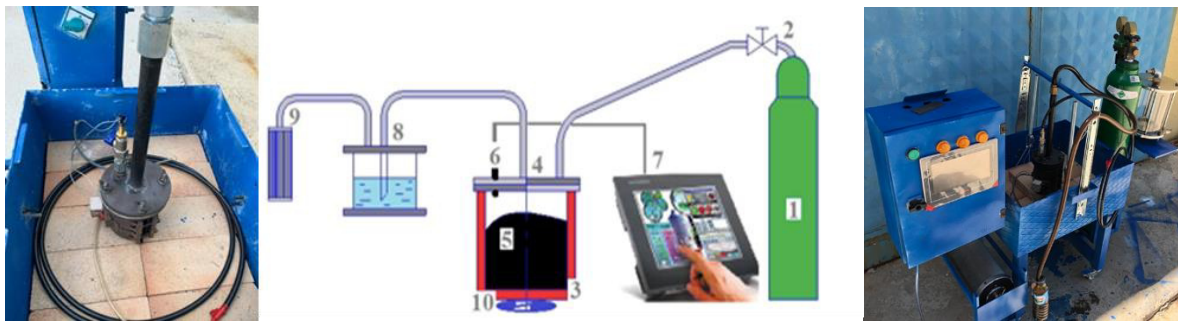
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tezde, piroliz deneyleri, karbonize edilmiş bitkisel atıkların aktifleştirilmesi, $Fe_3O_4@AC$ sentezi, inklüzyon komplekslerinin hazırlanması ve inklüzyon komplekslerinin çözelti haline getirilerek kumaşa aplike edilmesi olmak üzere 5 ana adımdan oluşmaktadır. Aşağıda bunlara ilişkin yöntem ayrı ayrı verilmektedir.

3.1. Piroliz Deneyleri

Tez kapsamında piroliz işlemi Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nün atölyesinde tasarlanarak imalatı yapılmış olan piroliz reaktörü ile gerçekleştirilmiştir. Söz konusu reaktör tez kapsamında PLC tabanlı bir kontrol ünitesi ile donatılmıştır. Geliştirilen sistem üzerinden istenilen sıcaklık değeri ve bu sıcaklıkta bekleme süresi tanımlanarak deneyler gerçekleştirilebilmektedir. Kontrol üzerindeki HMI operatör paneli yardımı ile deney koşulları USB bellek üzerine kaydedilebilmektedir.

Reaktör; 1200 Watt gücündeki kelepçe tipi seramik rezistans ile ısıtılan 110 mm boyunda ve 72 mm çapında AISI 310 kalite paslanmaz çelik çekme borudan imal edilmiş sabit yataklı bir gövdeye sahiptir. Piroliz sıcaklık ölçümü ve kontrolü J tipi ısıl çift ile sağlanmıştır. Piroliz reaktörü donanımında bulunan azot gazı isteğe bağlı olarak sistemde taşıyıcı ya da soğutma amaçlı olarak kullanılabilir. Araştırmada yürütülen ön denemelerde reaktörün azotlu ve azotsuz kullanımında karbon üretimi bakımından fark gözlenmemesi nedeni ile denemeler azotsuz ortamda gerçekleştirilmiştir. Azot kullanımının reaktörün yapısı gereği en önemli avantajı soğutma hızını artırması yönünde olmuştur. Fakat bu durumda denemeler sonrası reaktör oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak aşılmıştır. Reaktörün küçük boyutlu olması nedeni ile soğuma hızlı olduğu için ek bir soğutmaya ihtiyaç duyulmamıştır. Şekil 3.1'de piroliz reaktörü görülmektedir.



Şekil 3.1. Piroliz cihazının haznesi (solda); piroliz deney düzeneği (sağda) (1) azot tüpü, (2) valf ve debimetre, (3) ısıtıcı rezistans, (4) reaktör, (5) biyokütle veya deney sonucu oluşan karbon, (6) termokupl, (7) PLC ve HMI (operatör paneli) ile donatılmış yeni kontrol ünitesi, (8) yoğuşma kabı, (9) karbon filtre, (10) ağırlık ölçüm sistemi

Tezde karbon elde etmek için çam ve kanola bitkisel atıkları biyokütle olarak kullanılmıştır. Bu atıklar herhangi bir işleme tabi tutulmadan direkt tarladan toplanarak mikserle alınıp toz haline getirilmiştir. Bu yolla reaktör haznesine daha fazla miktarda biyokütle sığdırılması hedeflenmiştir. Tarladan toplanan bitkisel atıklar ayrı ayrı piroliz edilmiştir.

Piroliz deneyleri, numunelerin reaktöre yüklenilmesi sonrası, 22 °C oda sıcaklığından başlatılarak 450 °C sıcaklığa ulaşıldıktan sonra bu sıcaklıkta 30 dakika süreyle bekletilmek suretiyle gerçekleştirilmiştir. 30 dakika bekleme sonrası reaktör oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Sıcaklık 25 °C’da düşünce kapak açılıp piroliz edilmiş biyokütle atıkları haznedan çıkarılmıştır. Araştırmada yapılan ön çalışmalarda uygun piroliz koşullarının belirlenebilmesi amacı ile üç farklı sıcaklıkta piroliz deneyi gerçekleştirilmiştir. 350 °C’de gerçekleştirilen denemelerde reaktör merkezinde kalan biyokütlelerin tam olarak karbona dönüşmediği gözlenmiştir. Bunun üzerine sırasıyla 450 °C ve 550 °C deney sıcaklıkları denenmiştir. Yapılan ön denemelerde 550 °C ile 450 °C piroliz sıcaklıkları için elde edilen karbon miktarlarında bir fark gözlemlenmeyince piroliz deneylerine 450 °C ile devam edilmiştir.

Her bir piroliz deneyi sonucu elde edilen katı ve sıvı ürün miktarı ayrı ayrı tartılmıştır. Gaz ürün miktarı ise kütle denkliği yardımıyla hesaplanmıştır. Ardından aşağıdaki eşitlikler kullanılmış ve % ürün verimleri hesaplanmıştır.

$$\% Katı = \frac{Katı \ Ürün \ Miktarı \ (gr)}{Reaktöre \ Beslenen \ Toplam \ Hammadde \ (gr)} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\% Sıvı = \frac{Sıvı \ Ürün \ Miktarı \ (gr)}{Reaktöre \ Beslenen \ Toplam \ Hammadde \ (gr)} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\% Gaz = 100 - (\% Katı \ Ürün + \% Sıvı \ Ürün) \quad (3.3)$$

$$\% Toplam \ Dönüşüm = \frac{Reaktöre \ Beslenen \ Toplam \ Hammadde \ (gr) - Katı \ Ürün \ (gr)}{Reaktöre \ Beslenen \ Toplam \ Hammadde \ (gr)} \times 100 \quad (3.4)$$

Piroliz deney koşulları Çizelge 3.1’de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Piroliz deney koşulları

| Biyokütle adı | Başlangıç ağırlığı (g) | Isınma hızı (°C dk ⁻¹) | Deney sıcaklığı (°C) | Bekleme Süresi (dk) |
|-----------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| Çam ağacı atığı | 100 | 25 | 450 | 30 |
| Kanola sapı | 100 | 25 | 450 | 30 |

3.2. Karbonize Edilmiş Bitkisel Atıkların Aktifleştirilmesi

Piroliz edilmiş bitkisel atıklar aktif karbon haline getirilmiştir. Aktifleştirme işlemi için 9 g bitkisel atık (çam veya kanola), 5 M HNO₃ ile 3 saat, 90 °C’da reflux metodu ile işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra elde edilen ürünler filtre kağıtlarına koyularak destile su ile 3 kez yıkanmıştır. Temizlenen ürünler 110 °C’da 24 saat etüvde kurutulmuştur.

3.3. Fe₃O₄@AC Nano Kompozit Parçacıkların Sentezi

Fe₃O₄@AC nano kompozit malzemesini hazırlamak için 3,6 g FeCl₃ 50 mL suda çözülmüştür. FeCl₃ çözeltisine 1 g bitkisel atık (çam veya kanola) eklenerek bir süre karıştırılmıştır. Ardından çözeltiliye 1,32 g FeCl₂ eklenmiştir. pH amonyak yardımıyla 10,5’e ayarlanmıştır. 5 dakika boyunca Azot gazı eklenmiştir. Reaksiyon reflux metoduyla 80 °C’da, 4 saatte gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Fe₃O₄@AC nano kompozit parçacıklar, bir manyet yardımıyla çözeltiliden ayrılarak, birkaç kez destile su ile yıkanmıştır ve etüvde kurutulmuştur. Fe₃O₄@AC nanokompozit parçacıkların mol oranı belli olmadığı için kütle cinsinden hesaplamalar yapılmıştır. Çizelge 3.2’de sentezde kullanılan kimyasallara ait bilgiler verilmektedir.

Çizelge 3.2. Fe₃O₄@AC nano kompozit parçacıklarının sentezlenmesi için kullanılan kimyasallara ait bilgiler

| Kimyasal Adı | Molekül Formülü | Molekül Ağırlığı (g/mol) | CAS No |
|---|--------------------------------------|-----------------------------|------------|
| Demir (III) Klorür Hekzahidrat (Sigma- Aldrich) | FeCl ₃ .6H ₂ O | 270,3 | 10025-77-1 |
| Demir (II) Klorür Tetrahidrat (Merck) | FeCl ₂ .4H ₂ O | 198,81 | 13478-10-9 |

3.4. Siklodekstrin (CD):Fe₃O₄@AC İnküzyon Komplekslerinin Hazırlanması

β -siklodekstrin ve Fe₃O₄@AC partikülleri yoğurma tekniği kullanılarak 2:1 oranda (CD:ürün) karıştırılarak inküzyon kompleksi oluşturulmuştur. 10 g Fe₃O₄@AC için 20 g CD kullanılmıştır. Öncelikle bir beherin içine 20 g CD ve 20 mL su koyularak (her 1 gram ürün için 2 gram CD eklenmiştir) bir baget yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra beherin içine 10 g Fe₃O₄@AC eklenerek yoğurma tekniğiyle inküzyon kompleksi oluşturulmuştur. Hazırlanan CD:Fe₃O₄@AC bileşiği tamamen kuruyana kadar etüvde kurutulmuştur. Ardından havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Çizelge 3.3'te sentezde kullanılan CD'ye ait bilgiler verilmektedir.

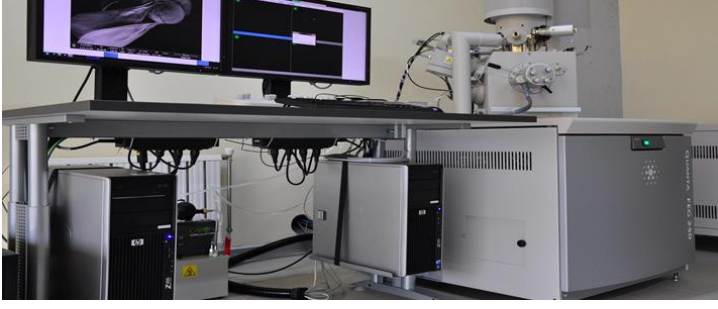
Çizelge 3.3. CD:Fe₃O₄@AC inküzyon kompleksinin hazırlanması için kullanılan CD'ye ait bilgiler

| Kimyasal Adı | Molekül Formülü | Molekül Ağırlığı (g/mol) | CAS No |
|---|---|-----------------------------|-----------|
| β -Siklodekstrin (Acros Organics) | C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅ | 1134,98 | 7585-39-9 |

3.5. Fe₃O₄@AC ve CD:Fe₃O₄@AC Bileşiklerinin Yapısal Analizleri

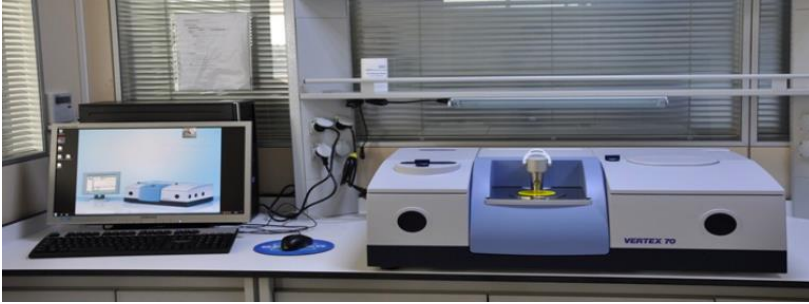
- Taramalı Elektron Mikroskopu- Elektronik Haritalama (SEM-EDX) analizi:

Hazırlanan manyetik nano kompozit malzemelerin ve bunların inküzyon komplekslerinin SEM-EDX analizleri Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (NABİLTEM)'ndeki FEI marka QUANTA FEG 250 model cihaz ile TL-SEM-001 ve TL-SEM-002 metotlarına göre hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2'de SEM-EDX analizinde kullanılan cihaz gösterilmektedir.



Şekil 3.2. SEM-EDX analizinde kullanılan cihaza ait görsel

- **Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi:** FT-IR spektroskopisi yönteminde moleküllerin titreşimleri infrared ışınları absorblamaktadır. FT-IR analizleri, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (NABİLTEM)'ndeki BRUKER marka VERTEX 70 ATR model cihaz ile FTIR-ATR ünitesinde TL-FTIR-001 metoduna göre hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 400-4000 nm dalga boyu arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3'te FT-IR analizinde kullanılan cihaz gösterilmektedir.



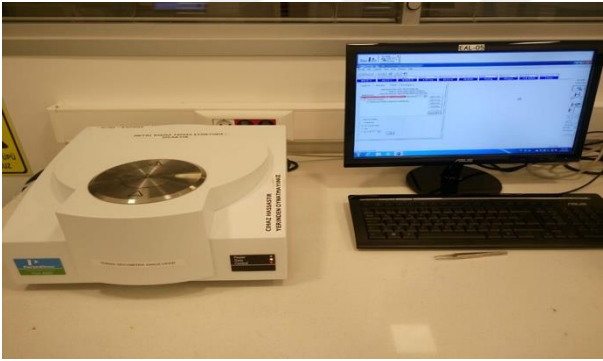
Şekil 3.3. FT-IR analizinde kullanılan cihaza ait görsel

- **X-ışını kırınım yöntemi (XRD) analizi:** XRD analizi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (ÇOBİLTUM)'ndeki PANalytical Empyrean markalı cihazdan hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir. X-ışınlarının, kristalleşmiş atomların atomik dizilimine bağlı olarak farklı yönlerde kırınımı esasına dayanmaktadır. Şekil 3.4'te XRD analizinde kullanılan cihaz gösterilmektedir.



Şekil 3.4. XRD analizinde kullanılan cihaza ait görsel

- **Termogravimetrik analiz (TGA):** Manyetik malzemenin ve bu malzemenin inklüzyon komplekslerinin karakterizasyonu için kullanılmıştır. Bu analizde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak malzemede meydana gelen kütle kaybı değerlendirilmiştir. Cihaz 900 °C'a kadar çıkmaktadır. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen TGA grafikleriyle polimer-katkı maddesi etkileşimleri incelenmiştir. Analizler Perkin Elmer markasına ait TGA 4000 System model cihazda yapılmıştır. Şekil 3.5'te cihaza ait görsel verilmektedir.



Şekil 3.5. TGA cihazına ait görsel

3.6. Inklüzyon Komplekslerinin Kumaşa Aplike Edilmesi

Bu tezde %100 pamuklu Ne 30/1 iplikten dokunan bezayağı dokuma kumaş kullanılmıştır. Sentezlenen kompozit malzemelerin tekstil liflerine karşı bir afinitesi olmadığı için aplikasyon yöntemi olarak öncelikle emdirme yöntemi denenmiştir. Ancak yapılan ön denemelerde düzgün bir aplikasyon sağlanamadığı gibi birim alana yüksek miktarda malzeme applike edilmesi de (hazırlanan inklüzyon komplekslerinin belirli bir konsantrasyonun üzerinde çözünmemesi nedeniyle) mümkün olmamıştır. Bu nedenle, kumaşa aplikasyonda tezin B planı olarak öngörülen kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla 100 g poliüretan patın içerisinde

pH 9 oluncaya kadar amonyak eklenmiştir. Daha sonra $Fe_3O_4@AC$ ürünlerinden 10 g tartılarak patın içerisine eklenmiştir. 10 mL kıvamlaştırıcı da eklenip mikserle iyice karıştırılmıştır. Çalışmada kullanılan poliüretan pat (WPUD CT099) ve kıvamlaştırıcı (Neoprint DP) Denge Kimya ve Tekstil San. Tic. A.Ş. tarafından temin edilmiştir. Kaplama işlemi için kumaşlar Ataç marka RGK-40 model cihaza yerleştirilmiştir. Rakle yardımı ile pat kumaşın yüzeyine düzgünce yayılmıştır. Ardından 160 °C'a ısıtılmış ramözde 1 dakika fiksaj işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler $CD:Fe_3O_4@AC$ bileşikler için de yapılmıştır. Şekil 3.6'da kaplamada kullanılan cihaz gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Kaplama cihazına ait görsel

Kaplanan kumaşlarda elektromanyetik kalkanlama özelliği elde edilememiştir. Alternatif yöntem olarak kaplama patına polipirol eklenmesi yönünde karar alınmıştır. Polimerizasyon adımında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Polipirol sentezinde kullanılan kimyasallar

| Kimyasal Adı | Molekül Formülü | Molekül Ağırlığı (g/mol) | CAS No |
|---|----------------------|--------------------------|------------|
| Pirol Monomeri (%98) (Sigma-Aldrich) | C_4H_5N | 67,09 | 109-97-7 |
| Demir (III) Klorür Hezahidrat (Sigma-Aldrich) | $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | 270,3 | 10025-77-1 |

Polimerizasyonda 0,3 M Pirol monomeri ve 0,3 M $FeCl_3$ saf suda çözülerek çözeltiler hazırlanmıştır. Pirol %98'lik olup yoğunluğu (d) 0,97, molekül kütlesi (m_a) ise 67,09'dur. Bu değerlere göre kaç molar pirol kullanmak gerektiği şöyle hesaplanmaktadır. 0,3 M pirol monomeri çözeltisi için;

$$m = d \times \% \times \frac{1000}{m_a} \quad (3.5)$$

$$m = 0,97 \times 0,98 \times \frac{1000}{67,09} = 14,17 M$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad (3.6)$$

$$14,17 \times V_1 = 0,3 \times 1000 \text{ mL} = 21,17 \text{ mL}$$

pipet yardımıyla çekilerek saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmış ve 30 dakika çözülmüştür.

Daha sonra ayrı bir beherde 0,3 M FeCl₃ çözeltisi hazırlanmıştır. FeCl₃.6H₂O molekül kütlesi (m_a) 270,3'tür. Bu çözeltideki katı FeCl₃ miktarı şöyle hesaplanmaktadır.

$$M = \frac{m}{m_a} \times V \quad (3.7)$$

$$0,3 = \frac{m}{270,3} \times 1 L$$

$$m = 81,09 \text{ gr}$$

81,09 gr FeCl₃.6H₂O alınarak 1000 mL saf suda çözülmekte ve 30 dakika karıştırılmaktadır. Çözeltiler 30 dakika karıştırıldıktan sonra buz kalıpları kullanılarak 0-5 °C'a sıcaklığa ayarlanmaktadır. Çözeltiler 0-5 °C sıcaklığa getirildikten sonra daha büyük bir beherde birleştirilmektedir. Ardından çözelti polimerizasyon için 0-5 °C'da 2,5 saat karıştırılmaktadır. Şekil 3.7'de polimerizasyon için kurulan tertibat verilmektedir.



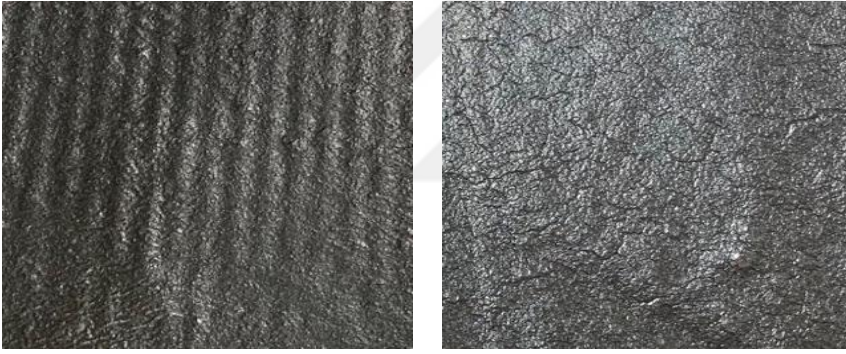
Şekil 3.7. Polipirol sentezi için kurulan düzenek

Polimerizasyon işlemi tamamlandıktan sonra, polipirol çözeltisi filtre kağıtlarından süzülerek polipirol partikülleri çözeltilerden ayrılmaktadır. Ardından oda sıcaklığında kurutulmaktadır. Şekil 3.8'de elde edilen polipirol partikülleri verilmektedir.



Şekil 3.8. Polimerizasyon sonrası elde edilen polipirol partikülleri

Kaplama işlemi için 100 g poliüretan patın içerisine pH 9 oluncaya kadar amonyak eklenmiştir. Daha sonra 10 g $Fe_3O_4@AC$ ve 3 g polipirol tartılarak patın içerisine eklenmiştir. Bir şırınga yardımıyla 10 mL kıvamlaştırıcı yavaş yavaş pata eklenip mikserle iyice karıştırılmıştır. Ardından kumaş kaplanmış ve 160 °C'da 1 dakika süreyle fikse edilmiştir. Aynı işlemler CD: $Fe_3O_4@AC$ bileşikleri için de yapılmıştır. Şekil 3.9-3.10'da sırasıyla çam ve kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşikleri ve CD: $Fe_3O_4@AC$ kompleksleri ile kaplanan kumaşlara ait görseller verilmiştir.



Şekil 3.9. Çam bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiği ile (solda) ve CD: $Fe_3O_4@AC$ kompleksi ile (sağda) kaplanan kumaşlara ait görseller



Şekil 3.10. Kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiği ile (solda) ve CD: $Fe_3O_4@AC$ kompleksi ile (sağda) kaplanan kumaşlara ait görseller

3.7. Kumaş Analizleri

Fonksiyonel tekstilleri, teknik performansları ve fonksiyonel özellikleri ön planda olan tekstil malzemeleri ve ürünleri olarak tanımlamak mümkündür. Bu anlamda çalışmada elde edilecek kumaşta fonksiyonel tekstil özelliğine sahip olması hedeflenmiştir. $Fe_3O_4@AC$ bileşiğiyle ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksiyle kaplanan %100 pamuklu dokuma kumaşlara UV koruma, güç tutuşurluk ve elektromanyetik kalkanlama özelliği kazandırılması beklenmiştir.

- **UV Koruma özelliğinin tespiti:** Kumaş numunelerinin UV transmisyon analizleri Labsphere UV Transmittance Analyser, Model-UV 2000S kullanılarak AATCC 183 standardına göre hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır. 5x5 cm'lik numuneler kesilerek ve 290-400 nm arasında transmisyon ölçümleri yapılmıştır. Üç kez yapılan ölçümler sonucunda elde edilen 315-400 nm aralığındaki UVA ve 290-315 nm aralığındaki UVB transmisyon değerlerinin % olarak ortalaması hesaplanmıştır. Standartlara göre UV koruyuculuk değeri 10-19 arasında olan numuneler “orta”, 20-29 arasında olan numuneler “yüksek”, 30-49 arasında olan numuneler “çok yüksek”, 50 ve üzeri olan numuneler ise “maksimum” olarak değerlendirilmektedir (Bilimis, 1994). Elde edilen kumaşların UV koruyuculuk özelliğine sahip olmaları için UPF (Ultraviolet Protection Factor) değerlerinin 50 olması hedeflenmiştir.

- **Güç tutuşurluk özelliğinin tespiti:** $Fe_3O_4@AC$ bileşiği ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksiyle kaplanmış kumaşlardaki yanma özelliğinin tespiti için kullanılmıştır. Bu analiz 20,5x16 cm ebatlarındaki numunelere, EN ISO 15025 standardında sınırlandırılmış alev sıçraması için deney metoduna göre gerçekleştirilmiş olup hizmet alımı yoluyla yapılmıştır.

- **Elektromanyetik kalkanlama özelliğinin tespiti:** $Fe_3O_4@AC$ bileşiği ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksiyle kaplanmış kumaşlardaki kalkanlama özelliğinin tespiti için kullanılmıştır. TS EN 50147-1 (2005) standardı, 9 KHz-40 GHz frekans aralığında kalkanlanmış odaların ekranlama zayıflama etkisini ölçmekte kullanılmaktadır. Ayrıca elektro manyetik kalkanlama etkinliği değerlendirildiğinde elektro manyetik etkinlik sınırlarının düzeyleri profesyonel sınıf olarak; $SE > 60$ dB (5, Mükemmel), 60 dB $>$ $SE > 50$ dB (4, Çok İyi), 50 dB $>$ $SE > 40$ dB (3, İyi), 40 dB $>$ $SE > 30$ dB (2, Orta), 30 dB $>$ $SE > 20$ dB (1, Vasat) olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca elektro manyetik kalkanlama etkinliği değerlendirildiğinde elektro manyetik etkinlik sınırlarının düzeyleri genel sınıf olarak; $SE > 30$ dB (5, Mükemmel), 30 dB $>$ $SE > 20$ dB (4, Çok İyi), 20 dB $>$ $SE > 10$ dB (3, İyi), 10 dB $>$ SE

> 7 dB (2, Orta), 7 dB $>$ SE $>$ 5 dB (1, Vasat) olarak değerlendirilmektedir. Tez kapsamında 40 dB ve üstü elektromanyetik kalkanlama elde edilmesi hedeflenmiştir.

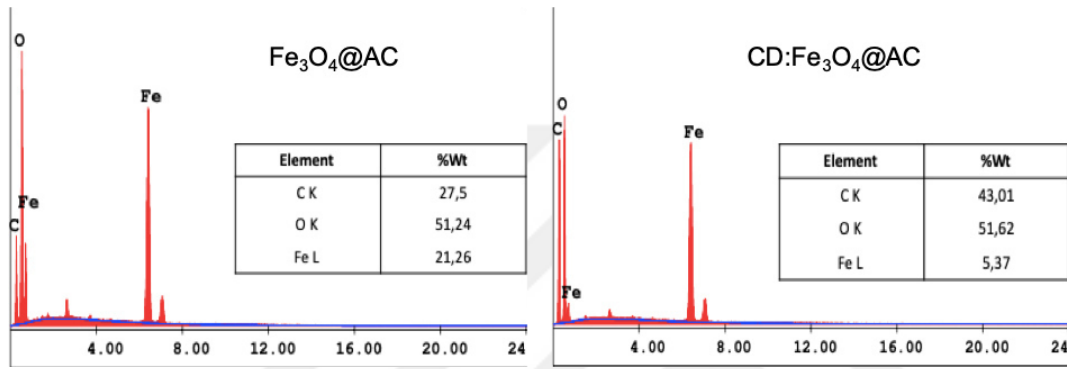


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

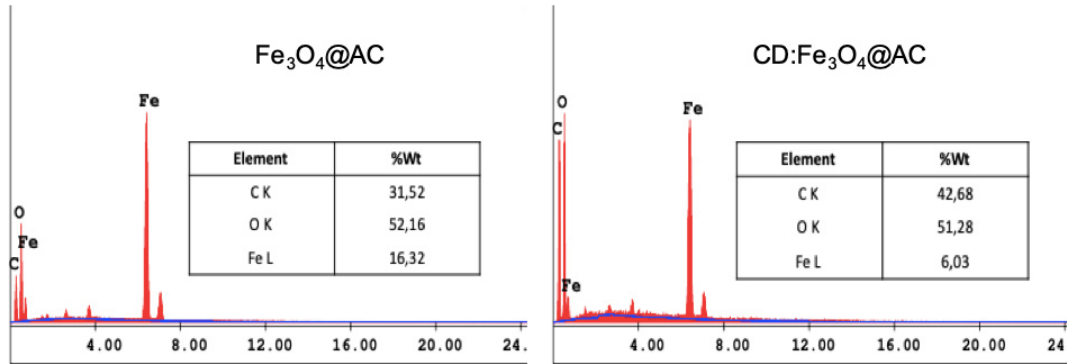
4.1. Sentezlenen Ürünlerin Yapısal Analizlerine İlişkin Sonuçlar

4.1.1. SEM-EDX Sonuçları

Şekil 4.1-4.2’de sırasıyla çam ve kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ bileşikleri ve $\text{CD}:\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ komplekslerine ait EDX grafikleri verilmektedir.



Şekil 4.1. Çam bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ bileşiğine ve $\text{CD}:\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ kompleksine ait EDX grafikleri

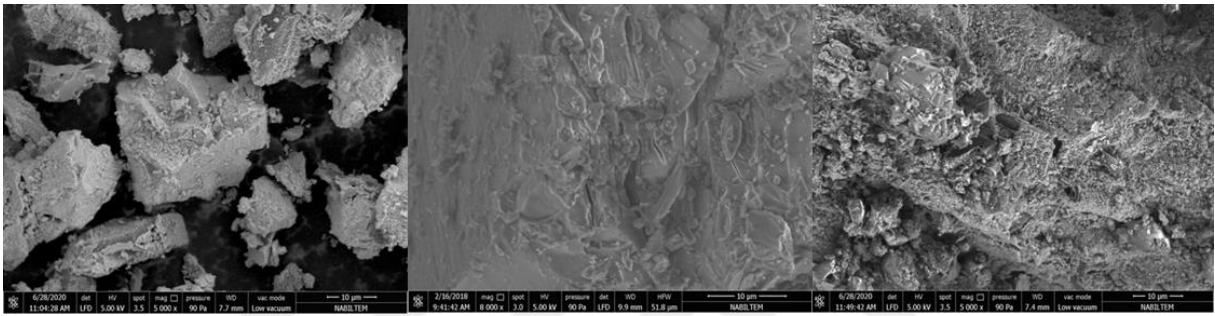


Şekil 4.2. Kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ bileşiğine ve $\text{CD}:\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ kompleksine ait EDX grafikleri

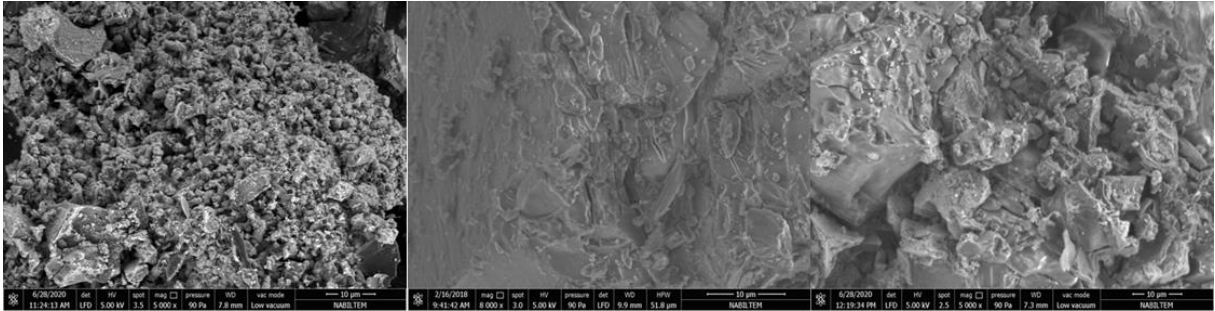
Şekil 4.1-4.2 incelendiğinde her iki bitkisel atıktan elde edilen karbon ile sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ nanokompozitlerinin β -siklodekstrin ile inklüzyon kompleksi ($\text{CD}:\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$) oluşturması durumunda elementel bileşimlerindeki C elementi içeriğinin (%) arttığı, Fe elementi içeriğinin (%) ise azaldığı açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum sentezlenen nanokompozitlerinin β -siklodekstrin ile inklüzyon kompleksi oluşturduğunu kanıtlamaktadır.

Zira siklodekstrinin nişasta orjinli organik bir yapı olmasından kaynaklı sentezlenen nanokompozitleri içine alması sonucunda dış katmanda karbon ve oksijenden oluşan yapı bulunacağından bileşimdeki karbonun payı (%) doğal olarak artmaktadır. Ancak inklüzyon komplekslerinde de halen bir miktar demir varlığı görünmesi, her ne kadar nanokompozit yapılar siklodekstrinin kaviteyi içerisine girse de molekülün bir kısmının dışarda kalabildiğini göstermektedir.

Şekil 4.3-4.4'te sırasıyla çam ve kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşikleri ve $CD:Fe_3O_4@AC$ komplekslerine ait SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.3. Çam bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiği (solda), β -siklodekstrin (ortada) ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksine (sağda) ait SEM görüntüleri



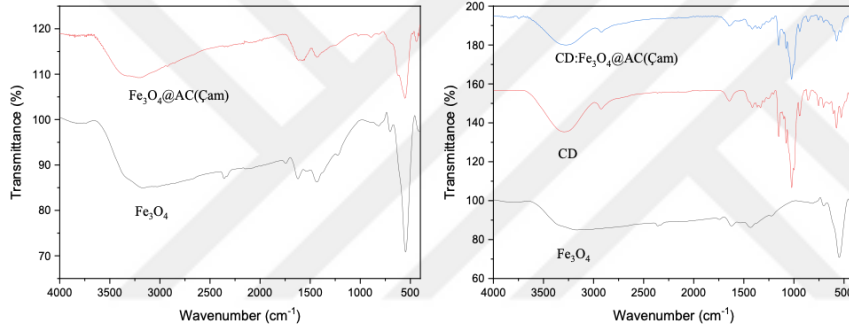
Şekil 4.4. Kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiği (solda), β -siklodekstrin (ortada) ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksine (sağda) ait SEM görüntüleri

Şekil 4.3-4.4 incelendiğinde $CD:Fe_3O_4@AC$ komplekslerinin SEM fotoğraflarında ise her iki bileşenin orijinal morfolojisinin kaybolduğu ve düzensiz şekilli amorf parçacıklar topluluğuna dönüştükleri anlaşılmaktadır (Yadav vd., 2009). Inklüzyon kompleksinin morfolojisinin ve kristalin yapısının kendisini oluşturan siklodekstrin ve $Fe_3O_4@AC$ bileşenlerinden önemli ölçüde farklılık göstermesi bunlar arasında inklüzyon kompleksi oluştuğuna işaret etmektedir (Xi vd., 2015).

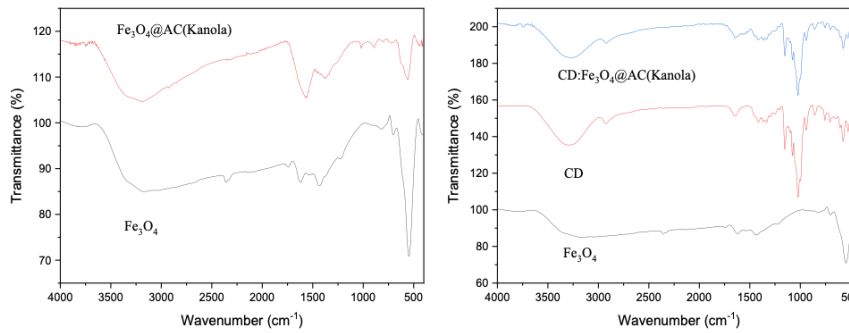
4.1.2. FT-IR Analizleri

FTIR tekniğinin kullanılması, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$, $\beta\text{-CD}$ ve ikisinin inklüzyon kompleksine ait absorpsiyon bandlarının şekil ve konumlarında (dalga boyunda) meydana gelen değişimleri analiz ederek katı fazda kompleks oluşumlarının saptanmasına imkan vermektedir. Ev sahibi (siklodekstrin) veya misafir bileşiğin IR absorpsiyon piklerinin şeklinin değişmesi, dalga boyunun kayması veya yoğunluğunun değişimi inklüzyon kompleksi oluşumu hakkında bilgi vermektedir (Al Omari vd., 2009).

Şekil 4.5 ve 4.6'da sırasıyla çam ve kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ bileşikleri ve $\text{CD}:\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ komplekslerine ait FT-IR grafikleri verilmektedir.



Şekil 4.5. Çam bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ bileşiğine ve $\text{CD}:\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ kompleksine ait FT-IR grafikleri



Şekil 4.6. Kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ bileşiğine ve $\text{CD}:\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ kompleksine ait FT-IR grafikleri

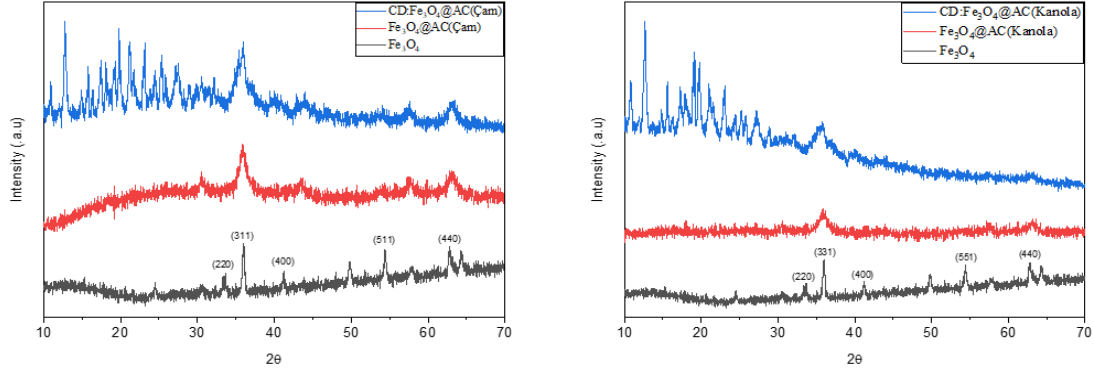
Şekil 4.5-4.6 incelendiğinde bütün $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ nanokompozitlerinin siklodekstrin ile oluşturduğu inklüzyon komplekslerinin FTIR eğrilerinin tek başına kendi hallerine göre

belirgin farklılık gösterdiği ve β -CD ile oldukça benzer olduğu dikkati çekmektedir. Bu durum gerçekten de inklüzyon kompleksinin oluştuğu ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ nanokompozitlerinin kapsüllenmesi nedeniyle onlara ait karakteristik piklerde önemli kaymalar meydana geldiğini göstermektedir.

Şekiller incelendiğinde ilk dikkati çeken husus Fe_3O_4 'ün 550 cm^{-1} dolaylarında çok belirgin bir pik verdiği ve bu pikin şiddetinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ nanokompozitlerinde azaldığıdır. Bilindiği gibi 400 ila 700 cm^{-1} arasındaki bantlar Fe–O gerilme titreşimlerine işaret etmektedir (Wang vd., 2012) ki bu yapıdaki Fe_3O_4 'ü göstermektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ nanokompozitlerinde ise kütlece Fe_3O_4 içeriği azaldığından söz konusu pik şiddetindeki azalma doğaldır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ nanokompozitlerinde 1590 - 1600 cm^{-1} 'de görülen pik ise aktif karbonun yapısındaki fenil halkasındaki aromatik C-O-C gerilmesine atfedilebilir (Wang vd., 2012). CD: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ komplekslerine ait FTIR sonuçlarına bakıldığında ise Fe–O gerilme titreşimlerine ait pikin kaybolduğu ve genel olarak inklüzyon komplekslerinin tek başına siklodekstrine benzer pikler verdiği görülmektedir. Bu sonuçlar da CD ile $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ nanokompozitleri arasında inklüzyon kompleksinin oluştuğunu göstermektedir. Gerek siklodekstrin gerekse de CD: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ komplekslerinde 3300 cm^{-1} dolaylarındaki belirgin pik hidroksil grubuna işaret etmektedir. CD: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ komplekslerinde, siklodekstrinin sözü edilen karakteristik pikinin dalga boyunda kayma meydana gelmiş olması da inklüzyon kompleksi oluşumunu desteklemektedir (Wang vd., 2012).

4.1.3. XRD Analizi

Şekil 4.7'de çam ve kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ bileşiklerine, CD: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ komplekslerine ve Fe_3O_4 'e ait XRD grafikleri verilmektedir.

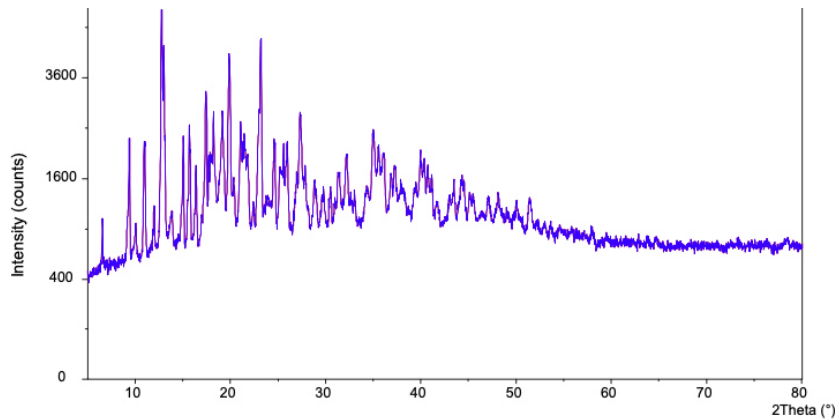


Şekil 4.7. Çam ve kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ bileşiklerine, $CD:Fe_3O_4@AC$ komplekslerine ve Fe_3O_4 'e ait XRD grafikleri

Şekil 4.7 incelendiğinde Fe_3O_4 nano taneciklerine ait XRD kırınım deseninde sırasıyla $30,34^\circ$, $35,38^\circ$, $43,36^\circ$, $53,84^\circ$, $62,73^\circ$ de bulunan pikler Fe_3O_4 nano taneciklerinin (220), (311), (400), (511), (440) kristal düzlemlerini ifade eden beş karakteristik pik gözlenmiştir. Karakteristik piklerin varlığı Fe_3O_4 nano taneciklerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir (Cheng vd., 2013).

Kırınım deseninin kübik spinel yapıdaki demir oksit nanokristallere ait olduğu söylenebilir. Saf demir elementine ait herhangi bir pikin gözlenmemesi, sentezde kullanılan tüm demirin reaksiyon sonucu demir oksit bileşiğini oluşturması ile açıklanabilir (Umut, 2012).

Şekil 4.8'de β -siklodekstrine ait karakteristik XRD grafiği verilmektedir.



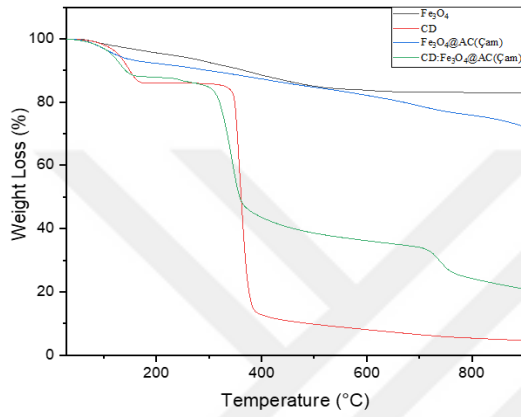
Şekil 4.8. β -Siklodekstrine ait XRD grafiği (Krishnaswamy vd., 2012)

Şekil 4.8'de β -Siklodekstrinin karakteristik pikleri görülmektedir. Buradan yola çıkarak Şekil 4.7'de $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksinde siklodekstrin piklerinin varlığı açıkça

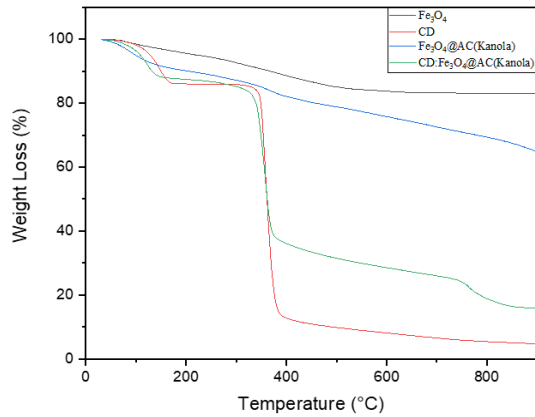
görülmektedir. Sonuç olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ bileşiğinin ve $\text{CD}:\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ kompleksinin başarıyla sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

4.1.4. TGA Analizi

Şekil 4.9-4.10'da sırasıyla çam ve kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ bileşikleri ve $\text{CD}:\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ komplekslerine ait TGA grafikleri verilmektedir.



Şekil 4.9. Fe_3O_4 'e, β -siklodekstrine, çam ağacı bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ bileşiğine ve $\text{CD}:\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ kompleksine ait TGA grafiği



Şekil 4.10. Fe_3O_4 'e, β -siklodekstrine, kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ bileşiğine ve $\text{CD}:\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC}$ kompleksine ait TGA grafiği

Şekil 4.9-4.10 incelendiğinde % ağırlık kaybı sıralamasının $\text{CD} > \text{CD}:\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AC} > \text{Fe}_3\text{O}_4$ şeklinde olduğu görülmektedir. Çeşitli bitkisel atıklardan sentezlenen

$Fe_3O_4@AC$ bileşiklerinin ağırlık kayıplarının saf CD ile $CD:Fe_3O_4@AC$ komplekslerinin arasında olması ve TGA eğrilerinin karakteristiklerinin CD'ye benzer bir hal almış olması $Fe_3O_4@AC$ bileşikleri ile CD arasında inklüzyon komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir.

Siklodekstrin ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksleri için ilk kütle kaybı $150^\circ C$ dolaylarında meydana gelmekte olup bu yapıdan suyun (nemin) uzaklaştığını göstermektedir. Siklodekstrin tamamen organik bir madde olduğu için sıcaklık $900^\circ C$ 'a ulaştığında en yüksek ağırlık kaybını göstermektedir. Bozunma eğrisinde kütle kaybı açısından kırılma noktası $400^\circ C$ civarındadır. Çünkü CD yüksek sıcaklıkta parçalanmakta ve su ve karbonmonoksit/karbondioksit açığa çıkmaktadır. $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksleri CD'ye benzer bir bozunma eğrisi göstermekle birlikte sıcaklık $900^\circ C$ 'a bile ulaştığında %20 civarında bir kütle kalmaktadır. Çünkü yapısında anorganik Fe_3O_4 içermektedir. Öte yandan yapısında organik aktif karbon bileşeni içeren $Fe_3O_4@AC$ nanokompozitinde gerçekleşen ağırlık kaybının Fe_3O_4 'e yakın olmasının sebebi, $Fe_3O_4@AC$ bileşiğindeki aktif karbonların bitkisel atıklardan elde edilmesi sırasında bitkisel atıkların $550^\circ C$ 'da piroliz edilerek karbonlaştırılıyor olmasıdır. Piroliz adımında zaten $400^\circ C$ 'daki kırılma noktası aşıldığından, yani bu sıcaklıkta bozunacak kısım zaten bozunmuş olduğundan $Fe_3O_4@AC$ 'daki ağırlık kaybı daha az olmaktadır.

4.2. Sentezlenen $Fe_3O_4@AC$ Bileşiği ve $CD:Fe_3O_4@AC$ Kompleksiyle Kaplanmış Pamuklu Dokuma Kumaşların Analizleri

Fonksiyonel tekstilleri, teknik performansları ve fonksiyonel özellikleri ön planda olan tekstil malzemeleri ve ürünleri olarak tanımlamak mümkündür. Bu anlamda çalışmada elde edilecek kumaşta fonksiyonel tekstil özelliğine sahip olması hedeflenmiştir. $Fe_3O_4@AC$ bileşiğiyle ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksiyle kaplanan pamuklu dokuma kumaşlara UV koruma, güç tutuşurluk ve elektromanyetik kalkanlama özellikleri incelenmiştir.

4.2.1. UV Koruma Özelliğinin İncelenmesi

UV koruma testi AATCC 183:2014 standardına göre yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. UV koruma test sonuçları

| Numune | UV Koruma Faktörü | UVA Geçirgenliği (%) 315-400 nm | UVB Geçirgenliği (%) 280-315 nm | UVA Bloke Etme (%) | UVB Bloke Etme (%) | UV Koruyuculuk Sınıfı |
|---|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| Fe ₃ O ₄ @ AC (Çam) | 42643 | 0,01 | 0 | 99,99 | 100 | Maksimum |
| Fe ₃ O ₄ @ AC (Kanola) | 76406 | 0 | 0 | 100 | 100 | Maksimum |
| CD:Fe ₃ O ₄ @ AC (Çam) | 17612 | 0,02 | 0 | 99,98 | 100 | Maksimum |
| CD:Fe ₃ O ₄ @ AC (Kanola) | 22227 | 0,01 | 0 | 99,99 | 100 | Maksimum |

Çizelge 4.1 incelendiğinde Fe₃O₄@AC bileşiğiyle ve CD:Fe₃O₄@AC kompleksiyle kaplanmış %100 pamuklu dokuma kumaşlara ait UV koruma testi sonuçları standarda uygun şekilde sonuç vermişlerdir. Sonuç olarak kaplama sonucunda UV koruma fonksiyonelliği sağlanmıştır.

Son zamanlarda elektriksel ve manyetik özelliklere sahip nanomanyetik malzemelerin mikrodalga emici ve UV koruyucu olarak kullanılmalarına yönelik çalışmalar literatürde yer almaktadır. Ancak pamuklu kumaş üzerine yapılan çalışma literatürde geçmemektedir. Pamuk lifi, UV ışınlar için 280-400 nm'lik spektral bölgede yüksek geçirgenliğe sahiptir. Ağartılmış pamuk, viskon esaslı kumaşlar, düşük bir UPF değeri sağlamaktadır. Pamuklu kumaşlar ham durumdayken daha yüksek UPF değerine sahiptirler. Bunun sebebi de doğal pigmentler, pektin ve vaksların UV absorblayıcı olarak davranmasıdır. Boyalı pamuk kumaşların UPF değerleri yüksektir. Boyanmamış, ağartılmış kumaşların düşük UPF değerleri vardır. Tekstil materyallerinin ıslanmasıyla polimerler birbirine yaklaşır, boşluklar artar ve böylelikle UV geçirgenlikte artış ve UPF değerlerinde azalış görülür. Tipik pamuklu kumaşlarda UVR'nin geçirgenliği %15-20'dir. Eğer kumaş ıslak ise bu değer %50'den daha fazla olur. Uygun koruma UVR'nin %2,5 ile %6 arasında geçtiğinde olur (Seyrek Kurban, 2008). Dış ortamdan gelen morötesi (UV) ve güneş ışınları, selüloz üzerinde fotokimyasal reaksiyonlar oluşturmaktadır. Bunun sonucunda da selülozun yapısındaki kimyasal gruplar bozunmakta veya belli derecelerde değişmektedir. Ortamdaki oksijen, reaksiyondaki hızlandırıcı etkiyi kimyasal gruplarla etkileşerek yapmaktadır. Elektronların birbirlerini itme oranı ve aynı zamanda da sahip oldukları enerjilerinin yükselmesi, fotonların yoğunluğu ve hızlarının yükselmesiyle doğru orantılıdır. 400-800 nm'deki görünür ışık bölgesindeki ışınların sahip olduğu enerji 150-300 kJ/mol arasında, 200-400 nm'deki ultraviyole ışınlarının sahip olduğu

enerji seviyeleri ise 300-600 kJ/mol arasında değişebilmektedir. Selülozun yapısındaki C-C, C-O ve C-H arasındaki bağlanma enerjileri 280-500 kJ/mol'dür. Selülozun yapısındaki bu kimyasal bağları koparmak ve yeni reaksiyonları oluşturmak için gerekli olan enerji 400 nm'den daha az dalga boyundaki fotonlar tarafından gerçekleştirilebilmektedir. Çizelge 4.2'de selülozun yapısındaki kimyasal bağlar, sahip bağlanma enerjileri ve ışınların çeşitli dalga boylarındaki kuantum enerjileri gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Bazı kimyasal gruplar ve bağlanma enerjileri

| Basit bağ türü | Bağlanma enerjisi (kJ/mol ⁻¹) | Eşdeğer enerjili ışın dalga boyu (nm) |
|----------------|--|--|
| O-H | 460 | 250 |
| C-H | 406 | 280 |
| C-O | 356 | 340 |
| C-C | 339 | 350 |
| O-O | 280 | 430 |

Son yıllarda nanoparçacık malzemelerdeki adsorbent özellikler incelenmiştir. Metal yüzeylerinin adsorpsiyonunu, kimyasal etkinliğini ve adsorpsiyon kapasitesini arttıran en önemli özellik, nanoparçacıkların yüzey alanlarının büyük olmasıdır (Uysal ve Belibağlı, 2019). Literatürdeki bu bilgilerden yararlanarak bir yorum yapılacak olursak, pamuklu kumaşın üzerini UV absorblayıp soğurabilen bir malzeme ile kapladığımızda, UV koruma özelliğini kumaşa kazandırmış oluruz.

4.2.2. Güç Tutuşurluk Özelliğinin İncelenmesi

Güç tutuşurluk testi, EN ISO 15025 sınırlandırılmış alev sıçraması standart test yöntemine göre yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmektedir.

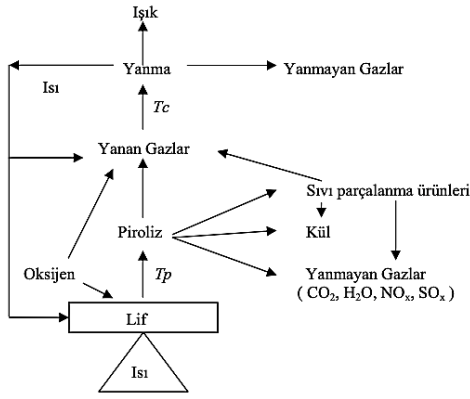
Çizelge 4.3. Güç tutuşurluk test sonuçları

| Numune | Olması Beklenen | Sonuç |
|--|---|--|
| Kontrol (Kaplamasız %100 Pamuklu Dokuma kumaş) | Hiçbir numune üste veya herhangi bir yan kenara alev yaymamalı | Numune üste ve yan kenarlara alev yaymıştır. |
| | Hiçbir numunede erime olmamalı | Numunede erime oluşmuştur. |
| | Hiçbir numunede delik olmamalı | Numunede delik oluşmuştur. |
| | Ortalama alevli yanma süresi 2 saniyeye eşit veya daha az olmalıdır | > 2 Saniye |
| | Ortalama korlu yanma süresi 2 saniyeye eşit veya daha az olmalıdır | > 2 Saniye |
| Fe ₃ O ₄ @AC (Çam) CD:Fe ₃ O ₄ @ AC (Çam) | Hiçbir numune üste veya herhangi bir yan kenara alev yaymamalı | Numune üste ve yan kenarlara alev yaymamıştır. |

| | | |
|---|---|------------------------------|
| Fe ₃ O ₄ @AC (Kanola) | Hiçbir numunede delik olmamalı | Numunede delik oluşmamıştır. |
| CD:Fe ₃ O ₄ @ AC (Kanola) | Ortalama alevli yanma süresi 2 saniyeye eşit veya daha az olmalıdır | < 2 Saniye |
| | Ortalama korlu yanma süresi 2 saniyeye eşit veya daha az olmalıdır | < 2 Saniye |

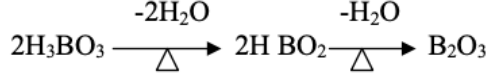
Çizelge 4.3 incelendiğinde, kontrol numunesinin güç tutuşurluk testi sonuçlarının standardı sağlayamadığı gözlemlenmiştir. Fe₃O₄@AC bileşiğiyle ve CD:Fe₃O₄@AC kompleksiyle kaplanmış %100 pamuklu dokuma kumaşlara ait güç tutuşurluk testi sonuçları standarda uygun şekilde sonuç vermişlerdir. Sonuç olarak kaplama sonucunda güç tutuşurluk fonksiyonelliği sağlanmıştır.

Yanma; yanıcı bir maddenin, oksijen ve ısı varlığında meydana getirdiği ekzotermik olarak gerçekleşen bir reaksiyondur. Yanmanın devam etmesi ortamdaki oksijene, ısıya ya da yakıt kaynağına bağlı olarak değişir (Ömeroğulları ve Kut, 2012).



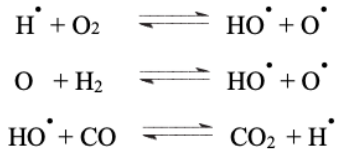
Şekil 4.11. Tekstil liflerinin yanma döngüsü (Ömeroğulları ve Kut, 2012)

Tekstillerin yanma evrelerini değiştirmek için birçok deneme yapılmıştır. Bunlardan bir tanesi borik asit ve hidratlanmış tuzları kullanarak lif piroliz sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, lif yüzeyinde bir yalıtım katmanı oluşturmaktır. Bu bileşiklerin ısıtılmasıyla, su buharı açığa çıkar. Böylelikle lif yüzeyi camsı forma dönüşür ve lifle hava teması azalarak güç tutuşurluk etkisi kazanırlar (Şekil 4.12).



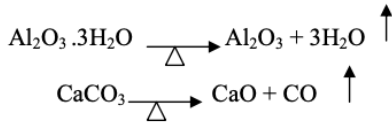
Şekil 4.12. Camsı yüzey (Ömeroğulları ve Kut, 2012)

Daha az yanan uçucu madde ve daha çok kül oluşturmak için kullanılan bir diğer yol, piroliz mekanizmasını değiştirmektir. Böylece güç tutuşurluk özellik elde edilir. Bu durum fosfor içeren yapılarda görülür. Piroliz aşamasında fosforik asit oluşur. Fosforik asit, hidroksil gruplar içeren polimerler ile çapraz bağ yapar ve sonuçta daha az miktarda yanıcı ürün açığa çıkar (Ömeroğulları ve Kut, 2012). Üçüncü bir yol ise, yanma için gerekli olan ısının azalmasını sağlayan serbest radikallerin oluştuğu reaksiyonlardır. Piroliz sırasında oluşan OH radikallerini yakalayan halojen içeren bileşikler, hızlı oksitlenmeyi sağlar ve yanma için gerekli olan ısı azalmış olur (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Serbest radikal yanma reaksiyonu (Ömeroğulları ve Kut, 2012)

Dördüncü ve son yol ise lifin içerisinde güçlü endotermik reaksiyonlarla termal olarak ayrışabilen materyalleri kullanmaktır. Bu reaksiyonda ısının yeteri kadar absorplanmasıyla, piroliz sıcaklığının altında kalınarak yanma olayı gerçekleşmeyecektir. Alüminyumhidroksit, kalsiyumkarbonatlar ve alüminyumtrihidrat ile reaksiyonlar gerçekleştirilebilir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. Endotermik yıkım reaksiyonları (Ömeroğulları ve Kut, 2012)

Tezde dördüncü yol kullanılarak güç tutuşurluk eldesi sağlanmıştır. Metal oksitlerin kendi pirolizi endotermiktir ve entalpileri yüksektir. Verilen enerjiyi soğururlar, bu nedenle yanma için gerekli enerji kumaşa ulaşamaz. Tezde kullanılan Fe₃O₄ nanopartikülleri yüksek sıcaklıklara dayanıklı olup, 900 °C'da bile sadece %20 kayba uğrar. Bu özellikte bir yapı

pamuklu kumaşın üzerine kaplandığında doğrudan koruyucu özellik göstermektedir. Tezde üretilen bir diğer ürün olan CD:Fe₃O₄@AC kompleksi ile kumaş kaplandığında da sonuç değişmemektedir. Bunun sebebi ise ortamdaki Fe₃O₄ nanopartiküllerinin varlığıdır. Yüksek sıcaklıklarda kompleksi çevreleyen CD bozursa bile enerjiyi yine Fe₃O₄ nanopartikülleri absorplayacağı için enerji kumaşa ulaşamaz ve yanmaz.

4.2.3. Elektromanyetik Kalkanlama Özelliğinin İncelenmesi

Elektromanyetik kalkanlama için önce %100 pamuklu dokuma kumaş Fe₃O₄@AC bileşiğiyle ve CD:Fe₃O₄@AC kompleksiyle kaplanmıştır, ancak bir sonuç alınamamıştır. Daha sonra alternatif olarak pata polipirol eklenmesi kararlaştırılmıştır. Yılmaz (2013) yüksek lisans tezinde 0,3 M polipirol ve 0,3 M FeCl₃ %100 pamuklu dokuma kumaşı çöktürme yöntemiyle kaplamıştır ve 0-3000 MHz arasında 30 dB (EMSE) değeri elde etmiştir. Ancak tarafımızdan Fe₃O₄@AC bileşiği içeren pata ve CD:Fe₃O₄@AC kompleksi içeren pata ayrı ayrı polipirol eklendiğinde, yapılan kaplama sonucunda da elektromanyetik kalkanlama fonksiyonel özelliği kumaşa kazandırılmamıştır.

Kullanılan birçok elektronik cihazlar canlı yaşamı üzerinde olumsuz etkilerde bulunmaktadır. Canlı yaşamın korunması amacı ile elektromanyetik kalkanlama özelliği olan malzemeler gün geçtikçe artmaktadır. İyi elektriksel iletkenlik ve yüksek manyetik geçirgenlik elektromanyetik kalkanlamaya sahip malzemelerde olması gereken özelliklerdir. Manyetik bileşen H'nin atenuasyonu 30 MHz'den düşük frekanslarda çok zordur, bu nedenle sadece ferromanyetik malzemelerle mümkün olmaktadır. Bu nedenle, mükemmel iletken duvarlar elektriksel ekranlama için kullanılmakta, ferromanyetik malzemelerden elde edilen filtrelerle ise manyetik ekranlama yapılmaktadır (Yılmaz, 2013). Manyetik malzemelerin manyetik özellikleri, atomları ile ilgili manyetik momentlerin birbirleriyle etkileşme içine girip girmemesi ve bu etkileşmenin cinsine bağlı olarak değişiklik gösterirler. Manyetik malzemeler, atomların manyetik momentlerinin birbirleriyle etkileşme içine girip girmemesine bağlı olarak çok farklı manyetik özellikler göstermektedirler. Manyetik momentlerin birbirinden bağımsız olarak dışarıya tepki vermesi diyamanyetizma ve paramanyetizmayı oluşturmaktadır. Bu momentlerin birbirleriyle kısa veya uzun mesafede "değiş-tokuş" adı verilen ve etkili olabilen etkileşmeleri sonucu manyetik alan içindeki kollektif hareketler ferromanyetik, antiferromanyetik veya ferrimanyetik davranışları meydana getirir. Manyetik malzemelerin gösterdiği bu farklı manyetik düzenlenimlerin karakterizasyonundaki belirleyici parametreler, manyetik doyumluğun büyüklüğü, sıcaklık ve uygulanan alana göre değişimdir (Umut, 2012).

Kalkanlama, elektrik ve elektronik mühendisliğinde ekranlama ile açıklanmakta olduğundan burada ekranlama terimi de kullanılmıştır. Bir cihazdan içeri veya dışarı doğru hareketi sonucu oluşan istenmeyen alanların en aza indirilmesi için ekranlama kullanılmaktadır. Ekranlamanın ne derece etkili olduğu ekranlama etkinliği (shielding efficiency) ile ifade edilir ve etkisi desibel (dB) olarak verilmektedir. EE değeri belirlenirken aşağıdaki hesaplamadan faydalanılır.

$$SE_{dB} = 10 \log_{10}(E_{\text{önce}} / E_{\text{sonra}}) \quad (5.12)$$

Yüksek EE değerleri iyi ekranlama etkinliği olduğunu göstermektedir. (Yılmaz, 2013).

Ekranlama, malzemelerin cinsi ve özelliklerine, çalıştığı frekansa ve kaynakların tamamına bağlıdır. Ancak, bununla birlikte girişim kaynağının konumu, elemanların birbirleri arasındaki bağlantıları ve ekran üzerinde bulunan yapısal delikler ve boşluklar vb. başka etkenler de önemlidir. Düşük frekanslar da ($f < 30$ MHz) manyetik kalkanlama için önemlidir ve manyetik ekranlama da zayıflama, frekans ile artmaktadır. Ekranlama için üç farklı malzeme türü vardır. Bunlar; performansı yüksek malzemeler (80-120 dB ekranlama etkinliği), standart performanslı malzemeler (20-40 dB ekranlama etkinliği) ve zayıf performanslı malzemelerdir (15-30 dB ekranlama etkinliği) (Özüpek, 2018).

Literatürde poliüretan katkılı Fe@SiO₂ nanopartikülleri kompozit malzemesinin elektromanyetik kalkanını iyileştirebileceğini göstermişlerdir (Zhu Jiahua vd., 2009). Elektromanyetik kalkanlama özelliğine sahip çok çeşitli ürünler bulunmakla birlikte bu tezde konusu olan ve atıktan elde edilmiş Fe₃O₄@AC veya bunun benzeri ile elde edilmiş bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bugüne kadar yapılan literatür incelendiğinde polipirol, polianilin, politiyofen vb. iletken polimerler ile demir, bakır, gümüş vb. metalik malzemelerin kumaşlar üzerinde elektromanyetik kalkanlama sağladığı tespit edilmiştir. Tekstil malzemeleri, iletken polimerlerle kaplanabilmekte veya işlem görebilmektedir. Aynı zamanda kendiliğinden iletken özelliğe sahip olan lifler, bu iletken polimerler veya bunların başka polimerlerle karışımlarından üretilebilmektedir. Polianilin ve polipirol gibi polimerlerin çevresel şartlara dayanıklılığı, yüksek elektriksel iletkenliği ve termal ve kimyasal olarak kararlılığından dolayı araştırmacılar tarafından daha fazla tercih edilmektedir (Yılmaz, 2014). Roh vd. (2008), ürettikleri multifonksiyonel kompozit kumaşta metal kompozit iplikleri kullanmışlardır. İpliklerde bulunan metaller ise bakır, paslanmaz çelik ve gümüştür. Aynı zamanda bu kumaşın elektriksel iletkenliği ve elektromanyetik kalkanlaması ile estetik ve konfor özellikleri de

incelenmiştir. Üretim sonunda kumaştaki elektromanyetik koruma etkisi artmıştır. Bu çalışma ile üretilecek fonksiyonel tekstil ürününün 40 dB ve üzerinde ekranlama yeteneğine sahip olması beklenmiştir. Yapılan ilk denemelerin sonucunda istenen özellik karşılanamadığı için literatürdeki başka bir çalışma olan Yılmaz (2013)'ın yüksek lisans tezinde yaptığı polipirol ile denenmiştir. 0,3 M polipirol ve 0,3 M FeCl₃ %100 pamuklu dokuma kumaşı çöktürme yöntemiyle kaplamıştır ve 0-3000 MHz arasında 30 dB (EMSE) değeri elde etmiştir. Ancak tarafımızdan Fe₃O₄@AC bileşiği içeren pata ve CD:Fe₃O₄@AC kompleksi içeren pata ayrı ayrı polipirol eklendiğinde, yapılan kaplama sonucunda da elektromanyetik kalkanlama fonksiyonel özelliği kumaşa kazandırılmamıştır. Sedighi vd. (2018), PEDOT/Fe₃O₄ nano partiküllerini sentezleyerek PET kumaş üzerine aktarılmasıyla elde edilen kumaşların, kontrol numuneleri ve işlem görmemiş PET kumaşlar ile kıyaslandığında ölçülen elektro manyetik kalkanlama değeri 13–17 dB olarak tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan kumaşların UV geçirgenlik özellikleri değerlendirilmiş olup PEDOT nano partiküller ile işlem görmüş kumaşların özellikle UV B ve UV C bölgesinde koruyucu özellik gösterdiği ifade edilmiştir (Sedighi vd., 2018). Bu tezdeki elektromanyetik kalkanlama beklentisi, Yıldız vd. tarafından yapılan çalışmadan yararlanılarak araştırılmıştır. Çalışmada, farklı ağırlık oranlarında Fe₃O₄@Humik Asit@Gümüş manyetik nanofiber içeren PVP (polivinilpirolidon) nanofibröz membranlar elektrospinnig yöntemi ile hazırlanmıştır. Elektromanyetik kalkanlama uygulamaları için hafifliği, esnekliği, kolay üretimi ve maliyeti nedeniyle Fe₃O₄ uygun aday haline gelmiştir. Bu nedenle Fe₃O₄@HA@Ag bileşiğinin elektromanyetik kalkanlama amaçları için de kullanılabilirliği düşünülmektedir. Bizim tarafımızdan yapılan çalışmada bu projedekine benzer olarak Fe₃O₄@AC ve CD:Fe₃O₄@AC kompleksi üretilmiştir ve kullanılmıştır.

5. SONUÇLAR

Çam ve kanola bitkisel atıklarından elde edilen karbon ile hazırlanmış $Fe_3O_4@AC$ bileşiğinin ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksinin karakterizasyonu SEM-EDX, FT-IR, XRD ve TGA analizleri yapılarak doğrulanmıştır.

UV koruma özelliğine sahip kumaşta hedeflenen, UPF (Ultraviolet Protection Factor) değerlerinin 50 olmasıdır. Sonuçlar incelendiğinde, UPF'nin $Fe_3O_4@AC$ bileşiği ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksiyle kaplanan kumaşlarda %99-100 arasında çıktığı görülmüştür. Sonuç olarak UV koruyucu fonksiyonel özelliğe sahip kumaşlar elde edilmiştir.

Bir güç tutuşur özelliğe sahip kumaşta olması beklenen özellikler; hiçbir numune üste veya herhangi bir yan kenara alev yaymamalı, hiçbir numunede erime olmamalı, hiçbir numunede delik olmamalı, ortalama alevli yanma süresi 2 saniyeye eşit veya daha az olmalı ve ortalama korlu yanma süresi 2 saniyeye eşit veya daha az olmalıdır. $Fe_3O_4@AC$ bileşiği ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksiyle kaplanan kumaşlarda, bir güç tutuşur özellikte olması gereken tüm özellikler sağlanmıştır. Sonuç olarak güç tutuşur fonksiyonel özelliğe sahip kumaşlar elde edilmiştir. Tezde, lifin içerisinde güçlü endotermik reaksiyonlarla termal olarak ayrışabilen materyalleri kullanma yöntemiyle güç tutuşurluk eldesi sağlanmıştır. Metal oksitlerin kendi pirolizi endotermiktir ve entalpileri yüksektir. Verilen enerjiyi soğururlar, bu nedenle yanma için gerekli enerji kumaşa ulaşamaz. Tezde kullanılan Fe_3O_4 nanopartikülleri yüksek sıcaklıklara dayanıklı olup, 900 °C'da bile sadece %20 kayba uğrar. Bu özellikte bir yapı pamuklu kumaşın üzerine kaplandığında doğrudan koruyucu özellik göstermektedir. Tezde üretilen bir diğer ürün olan $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksi ile kumaş kaplandığında da sonuç değişmemektedir. Bunun sebebi ise ortamdaki Fe_3O_4 nanopartiküllerinin varlığıdır. Yüksek sıcaklıklarda kompleksi çevreleyen CD bozursa bile enerjiyi yine Fe_3O_4 nanopartikülleri absorplayacağı için enerji kumaşa ulaşamaz ve yanmaz.

$Fe_3O_4@AC$ bileşiği ve $CD:Fe_3O_4@AC$ kompleksiyle kaplanan kumaşlarda elektromanyetik kalkanlama fonksiyonel özelliği kumaşa kazandırılmamıştır. Elektromanyetik kalkanlama özelliğine sahip çok çeşitli ürünler bulunmakla birlikte bu tezde konusu olan ve atıktan elde edilmiş $Fe_3O_4@AC$ veya bunun benzeri ile elde edilmiş bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bugüne kadar yapılan literatür incelendiğinde polipirol, polianilin, politiyofen vb. iletken polimerler ile demir, bakır, gümüş vb. metalik malzemelerin kumaşlar üzerinde elektromanyetik kalkanlama sağladığı tespit edilmiştir. Bu tez ile üretilecek

fonksiyonel tekstil ürününün 40 dB ve üzerinde ekranlama yeteneğine sahip olması beklenmiştir. Yapılan ilk denemelerin sonucunda istenen özellik karşılanamadığı için literatürdeki başka bir çalışma olan Yılmaz (2013)'in yüksek lisans tezinde yaptığı polipirol ile denenmiştir. 0,3 M polipirol ve 0,3 M FeCl₃ %100 pamuklu dokuma kumaşı çöktürme yöntemiyle kaplamıştır ve 0-3000 MHz arasında 30 dB (EMSE) değeri elde etmiştir. Ancak tarafımızdan Fe₃O₄@AC bileşiği içeren pata ve CD:Fe₃O₄@AC kompleksi içeren pata ayrı ayrı polipirol eklendiğinde, yapılan kaplama sonucunda da elektromanyetik kalkanlama fonksiyonel özelliği kumaşa kazandırılmamıştır.

Çözelti konsantrasyonları ile ilgili deneysel çalışmalar daha ileriki çalışmalarda yapılacaktır.



KAYNAKLAR

- Akçakoca, E.P. ve Atav, R. (2006). Siklodekstrinlerin inklüzyon kompleksleri. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 16(2).
- Al Omari, M.M., Daraghme, N.H., El-Barghouthi, M.I., Zughul, M.B., Chowdhry, B.Z., Leharne, S.A. ve Badwan, A.A. (2009). Novel inclusion complex of ibuprofen tromethamine with cyclodextrins: Physico-chemical characterization. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 50, 449–458.
- Allwar, A., Hartati, R. ve Fatimah, I. (2017). Effect of nitric acid treatment on activated carbon derived from oil palm shell. *AIP Conference Proceedings*, 1823, 02012.
- Avcı, A. ve Dönmez, S. (2010). Siklodekstrinler ve gıda endüstrisinde kullanımları. *Gıda*, 35(4): 305-312.
- Aydın Şamdan, C. (2013). Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi. Boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Banerjee, A. ve Ogale, S.B. (2018). Process for the synthesis of magnetically recoverable, high surface area carbon-Fe₂O₄ nano-composite using metal organic framework (MOF). *US* 9,950,311 B2.
- Bilimis, Z. (1994). Measuring the UV protection factor (UPF) of fabrics and clothing. *UV Instruments at Work*, 1-4.
- Bocanegra-Diaz, A., Mohallem, N.D.S. ve Sinisterra R.D. (2003). Preparation of a ferrofluid using cyclodextrin and magnetite. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14, 6, 936-941.
- Bridgwater, A.V. ve Bridge, S.A. (1991). A review of biomass pyrolysis and pyrolysis Technologies. *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*. Elsevier, London, 11–92.
- Cheng, J. P., Shou, Q. L., Wu, J. S., Liu, F., Dravid, V. P. ve Zhang, X. B. (2013). Influence of component content on the capacitance of magnetite/reduced graphene oxide composite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 698, 1–8.
- Cireli, A.A., Onar, N., Ebeoğlugil, M. F., Birlik, I., Çelik, E. ve Özdemir, I. (2008). Electromagnetic and electrical properties of coated cotton fabric with barium ferrite doped polyaniline film. *Fabrics with Microwave Absorbing Properties In Broad Band*. 358-366.

- Cirini, G. (2014). Review: a history of cyclodextrins. *Chemical Reviews*, 114(21), 10940-10975.
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L.D. ve Morin-Crini, N. (2018). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*.
- Çelen, N., Bilensoy, E. ve Çalış, S. (2015). Siklodestrinler ve biyomedikal alandaki uygulamaları. *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 36(1), 50-69.
- Demiral, İ. ve Çemrek Kul, Ş. (2015). Kestane kabuğunun pirolizi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16(2), 125–134.
- Demirbaş, A. (2005). Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(1), 39-43.
- Djilani, C., Zaghdoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Djazi, F. ve Lallam, A. (2012). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 189–190; 203–212.
- Emmons, H.W. ve Atreya, A. (1982). The science of wood combustion. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences*, 5(4), 259-268.
- Girgis, B.S., Attia, A.A. ve Fathy, N.A. (2007). Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 299, 79–87.
- Gogoi, A., Navgire, M., Sarma, K.C. ve Gogoi, P. (2017). Synthesis and characterization of β -cyclodextrin coated Fe₃O₄/carbon nanocomposite for adsorption of tea catechin from aqueous solutions. *Indian Journal of Chemical Technology*, 24, 498-507.
- Golmohammadi, F., Hazrati, M. ve Safari, M. (2019). Removal of Reactive Yellow 15 from water sample using a magnetitenanoparticles coated with covalently immobilized dimethyl octadecyl [3-(trimethoxysilylpropyl)] ammonium chloride ionic liquid. *Microchemical Journal*, 144, 64–72.
- Gong, P., Li, H., He, X., Wang, K., Hu, J., Tan, W., Zhang, S. ve Yang, X. (2007). Preparation and antibacterial activity of Fe₃O₄@Ag nanoparticles. *Nanotechnology* 18, 285604 (7pp).
- Gökara, G. (2013). İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerinde tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonu (Yüksek Lisans Tezi). Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

- Gökçe, Y. ve Aktaş, Z. (2014). Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science*, 313, 352–359.
- Gönülşeren, İ. (2013). Portakal yağı içeren mikro ve moleküler kapsüllerin salım davranışlarının incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Grechin, A., Buschmann, H.J. ve Schollmeyer, E. (2007). Quantification of cyclodextrins fixed onto cellulose fibers. *Textile Research Journal*, 77(3), 161-164.
- Gündoğdu, A. (2010). Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi (Doktora Tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Hastaoğlu, M.A. ve Berruti, F. (1989). A gas-solid reaction model for flash wood pyrolysis. *Fuel*, 68, 1408-1415.
- Hendawy, A.N. (2003). Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon. *Carbon*, 41, 713-722.
- Kong, D., Liu, Y., Li, Y., Chi, W., Huang, Q. ve Yu, C. (2017). Facile preparation and dye removal properties of Fe₃O₄@Carbon nanocomposite. *Micro & Nano Letters*, 13(2), 219–222.
- Köseoğlu, E. ve Akmil Başar, C. (2015). Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(3), 811-818.
- Krishnaswamy, K., Orsat, V. ve Thangavel, K. (2012). Synthesis and characterization of nano-encapsulated catechin by molecular inclusion with beta-cyclodextrin. *Journal of Food Engineering*, 111(2), 255–264.
- Kumaş, C. (2015). Fındık kabuğundan aktif karbon elde edilmesinde fosforik asit ve bor kullanılması (Yüksek Lisans Tezi). Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Loftsson, T. ve Duchene, D. (2007). Cyclodextrins and their pharmaceutical applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 329(1):1-11.

- Mopoung, S., Moonstri, P., Palas, W. ve Khumpai, S. (2015). Characterization and properties of activated carbon prepared from tamarind seeds by KOH activation for Fe(III) adsorption from aqueous solution. *Hindawi Publishing Corporation The Scientific World Journal*, 9.
- Oğuz, A. (2013). Harran ovasında yaygın olarak üretilen pamuk ve mısır sapından aktif karbon üretilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Orbak, İ. (2009). Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ömeroğulları, Z. ve Kut, D. (2012). Tekstilde güç tutuşurluk. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 17(1).
- Özdemir, I. (2013). Şarap endüstrisi artığı üzüm saplarından aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Özüpek, E. (2018). Elektromanyetik dalga engeli tekstil ürünleri üzerine bir araştırma: polimer kaplama ve yüzey-arayüzeyler ile ilgili yapısal incelemeler (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Ankara.
- Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Orfao, J.J.M. ve Figueiredo, J.L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*, 41, 811–821.
- Piskorz, J., Radlein, D. ve Scott, D.S. (1986). On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 9(2), 121-137.
- Rajendran, A.B., Manivannan, G., Jothivenkatachalam, K. ve Karthikeyan, S. (2015). Characterization studies of activated carbon from low cost agricultural waste: *Leucaena leucocephala* seed shell. *Rasayan Journal of Chemistry*, 8(3), 330-338.
- Roh, J. S., Chi, Y. S., Kang, T. J. ve Nam, S. W. (2008) Electromagnetic shielding effectiveness of multifunctional metal composite fabrics. *Textile Research Journal*, 78(9), 825-835. doi: <https://doi.org/10.1177/0040517507089748>
- Schindler, W.D. ve Hauser, P. J. (2004). Flame-retardant finishes, *Chemical Finishing of Textiles*, 98-116.
- Schuck, S. (2006). Biomass as an energy source. *International Journal of Environmental Studies*, 63(6), 823-835.

- Sedighi, A., Montazer, M. ve Mazinani, S. (2018). Fabrication of electrically conductive superparamagnetic fabric with microwave attenuation, antibacterial properties and UV protection using PEDOT/magnetite nanoparticles. *Materials and Design*, 160, 34–47.
- Seyrek Kurban, N. (2008). Pamuklu örme kumaşlarda UV ışınlarının geçirgenliğinin ölçümü ve değerlendirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Pamukkale Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli.
- Shim, J.W., Park, S.J. ve Ryu, S.K. (2001). Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*, 39, 1635–1642.
- Szejtli, J. (2004). Past, present, and future of cyclodextrin research. *Pure Appl Chem*, 76, 1825-1845.
- Şengöz, N.G. ve Öztanır, İ. (2009). Siklodekstrinler ve tekstil uygulamaları. *Tekstil ve Mühendis*, 16, 73-74.
- To-Uyen, T. D., Hong-Tham, T. N., Sy Trung, D, Ho, H. L., Trung, T. N., Trinh, D. N. ve Long, G. B. (2020). Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from various agricultural wastes by KOH activation. *Cellulose Chemistry and Technology*, 54(7-8):811-819.
- Türe, S. (2001). Biyokütle enerjisi. Boğaziçi Üniversitesi, Temiz Enerji Vakfı,7,127.
- Umut, E. (2012). Manyetik nanoparçacıkların manyetik özellikleri ve spin dinamiği, (Doktora Tezi). Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Uysal, Y. ve Belibağlı, P. (2019). Pektin-nano manyetit kompozit (Pektin-Fe₃O₄) kullanılarak sulardan nonilfenol etoksilatların giderilmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi*, 25(8), 929-937. 10.5505/pajes.2019.98364
- Veringa, H.J. (2005). Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste.
- Vunain, E., Kenneth, D. ve Biswick, T. (2017). Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H₃PO₄ activation for removal of Cu (II) ions: equilibrium and kinetics studies. *Applied Water Science*, 7, 4301-4319.
- Wang, Y., Wang, W., Zhu, J. ve Yu, D. (2017). Microwave absorption and electrical properties of coated polyester fabric with cobalt ferrite and polyaniline. International Conference on Energy Development and Environmental Protection (EDEP 2017).

- Wang, Z., Nie, E., Li, J., Yang, M., Zhao, Y., Luo, X. ve Zheng, Z. (2012). Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. *Article in Environmental Science and Pollution Research*, 19, 2908-2917.
- Williams, P.T. ve Besler, S. (1996). The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, 7(3), 233-250.
- Xi, J., Qian, D., Duan, J., Liu, P., Zhu, Z., Guo, J., Zhang, Y. ve Pan, Y. (2015). Preparation, characterization and pharmacokinetic study of Xiangfu Siwu decoction essential oil/ β -cyclodextrin inclusion complex. *Molecules*, 20, 10705-10720.
- Yadav, V.R., Suresh, S., Devi, K. ve Yadav, S. (2009). Effect of cyclodextrin complexation of curcumin on its solubility and antiangiogenic and anti-inflammatory activity in rat colitis model. *AAPS PharmSciTech. Sep; 10(3)*: 752.
- Yang, N., Zhu, S., Zhang, D. ve Xu, S. (2008). Synthesis and properties of magnetic Fe_3O_4 -activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Materials Letters*, 62, 645–647.
- Yıldız, A., Güneş, E., Amir, M. ve Baykal, A. (2017). Adsorption of industrial Acid Red 114 onto Fe_3O_4 @Histidine magnetic nanocomposite. *Desalination and Water Treatment*, 60, 262-268.
- Yılmaz, R. (2013). Kaplama tekstil yüzeylerinin elektro manyetik kalkanlama performansının araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- Zhou, Z. ve Liu, R. (2017). Fe_3O_4 @Polydopamine and derived Fe_3O_4 @Carbon core-shell nanoparticles: Comparison in adsorption for cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 522, 260–265.
- Zhu, J., Shi, Y., Feng, X., Wang, H. Ve Lu, X. (2009). Prediction on tribological properties of carbon fiber and TiO_2 synergistic reinforced polytetrafluoroethylene composites with artificial neural networks. *Material & Design*, 30(4), 1042-1049.