TÜRKİYE CUMHURİYETİ'NİN YÜZÜNCÜ YILI

Inovative Approaches in Chemistry , Safety and Material Science

Editor
Nihal CENGİZ

BIDGE

BIDGE Publications

Inovative Approaches in Chemistry , Safety and Material Science

Editor: Dr. Öğr. Üyesi Nihal CENGİZ

ISBN: 978-625-372-542-6

Page Layout: Gözde YÜCEL

1st Edition:

Publication Date: 25.12.2024

BIDGE Publications,

All rights of this work are reserved. It cannot be reproduced in any way without the written permission of the publisher and editor, except for short excerpts to be made for promotion by citing the source.

Certificate No: 71374

Copyright © BIDGE Publications

www.bidgeyayinlari.com.tr - bidgeyayinlari@gmail.com

Krc Bilişim Ticaret ve Organizasyon Ltd. Şti.

Güzeltepe Mahallesi Abidin Daver Sokak Sefer Apartmanı No: 7/9 Çankaya / Ankara

Content

Synthesis and Characterization of Benzimidazolium with New Approaches 4

EMİNE ÖZGE KARACA 4

The Evaluation of Methane Gas Explosion Risk in Confined Spaces - A Case Study in the Ship Building Industry 12

Ferdi ÇALIK 12

Korozyondan Korunmada İnhibitörler 31

ABDURRAHMAN ASAN 31

Lignoselülozik Biyokütlenin Yardımcı Solvent Ön İşlemi Ve Katalitik Hidrotermal Reformlama İle Hidroliz Ürünlerinin Değerli Kimyasallara Dönüştürülmesi 1

Sanaz Samadi ZENOUZ 1

Nihal CENGIZ 1

Levent BALLICE 1

Nanopartiküllerin Çimento Performansına Etkileri 37

Sonnur GÖKÇE 37

Ferda ESER[2] 37

CHAPTER I

Synthesis and Characterization of Benzimidazolium with New Approaches

EMİNE ÖZGE KARACA

Inroduction

The origin of amino carbenes as ligands dates back to the first complex synthesized by Tschugajeff (Chugaev) (Tschugajeff, 1915) almost a century ago. However, *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) did not attract much attention until the mid-1990s. A few years later, this new class of ligands exploded in the literature and NHCs became a general class of ligands. *N*-heterocyclic carbenes play key roles in the catalytic steps of organic synthesis, such as C-H activation, C-C, C-H, C-O and C-N bond formation, due to their selective coordination chemistry and their stable and active metal centers.

The location of nitrogen atoms in the ring determines the electronic properties of NHCs, and nitrogen atoms stabilize the carbene by overlapping between the lone pairs on the nitrogen atoms and the free orbital of the carbene. The increase in electron density

on the metal caused by the NHC ligand facilitates the dissociation of the L ligand required for catalysis, transforming the M-L bond into M-NHC.

Studies have shown that NHC-metal catalysts surpass their phosphine-based counterparts in terms of both activity and area studies. The reason for this situation is that NHCs are strong σ-donors and weak π-acceptors. NHCs tend to form stable complexes with almost all transition metals; octahedral d6-metal complexes and d8-metal square planar complexes are common among them.

NHC complexes are mostly synthesized from complexed metals containing weakly bound coordination ligands such as alkenes, CO and PR_3 or halide complexes by various methods (Frémont, 2009; Hahn, 2008; Kantchev, 2007). NHC complexes were first synthesized in the early 1970s by Wanzlick, Öfele and Lappert (Wanzlick, 1968; Öfele, 1968). However, major advances were not made until the discovery of isolated NHC by Arduengo and co-workers in 1991 (Arduengo, 1991). The first applications of Ru(II) and Pd(II) complexes as catalysts increased the interest in the subject and led to an exponential increase in the number of studies published subsequently.

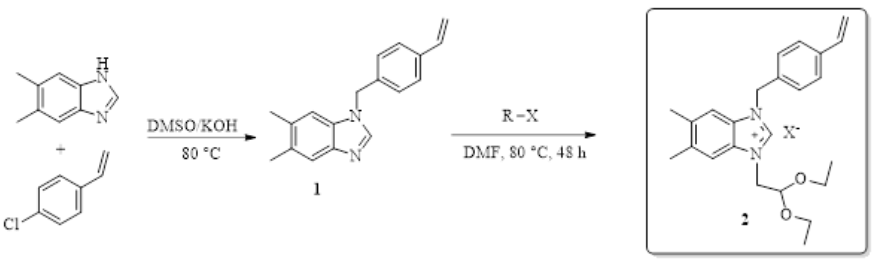


Figure 1. *General display of Schiff bases*

METHOD

Since some synthesized compounds are sensitive to air humidity and oxygen, all experiments were carried out in an inert atmosphere and the Schlenk technique was used in the reactions. Before using the glass materials used in the reactions, vacuum was applied and heated to remove moisture and oxygen, and then they were filled with argon gas. Reagents used in the reactions were purchased commercially from Sigma Aldrich and Merck companies. NMR spectra were taken at İnönü University Catalysis Research and Application Center at Bruker Ascend 400 Avence III HD NMR spectrometer. DMSO was used as the solvent and TMS was used as the internal standard. FT-IR spectra were taken on the Perkin Elmer Spectrum 100 spectrometer in the range of 400-4000 cm^{-1}. Melting points were determined with the electrothermal melting point determination device Stuart SMP 40 automatic melting point determination device.

General Method for the Preparation of Benzimidazolium Salt:

The 1-(4-vinylbenzyl)5,6-dimethylbenzimidazole (1 mmol) and alkyl or aryl halide (1 mmol) were stirred in DMF (5 mL) for 48 h at 80 °C. Ethyl ether (10 mL) was added to obtain a white crystalline solid, which was filtered off. The solid was washed with diethyl ether (3-10 mL) and dried under vacuum, and the crude product was recrystallized from DCM/diethyl ether (Hahn, 2008; Karaca, 2021).

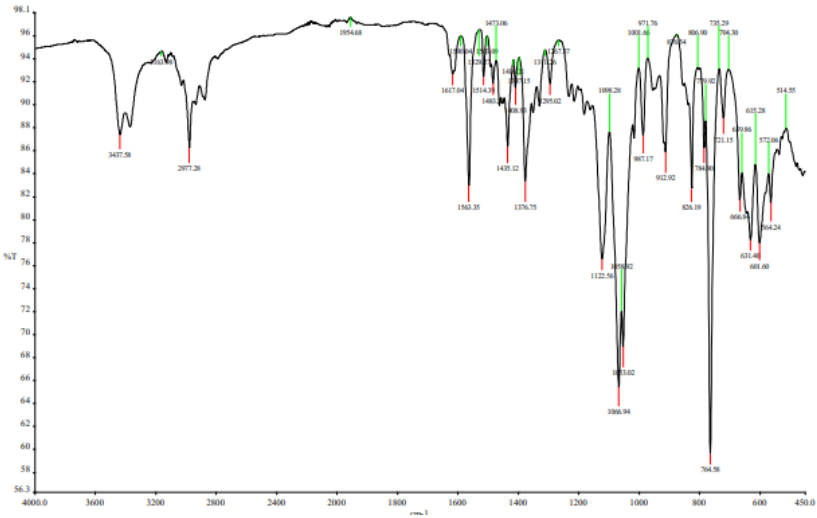
Findings and Discussion

The benzimidazolium salt 1-(4-Vinylbenzyl)-3-(2,2-diethoxyethyl)-5,6-dimethylbenzimidazolium chloride was isolated as White solids in very good yields and fully characterized by ^{1}H and

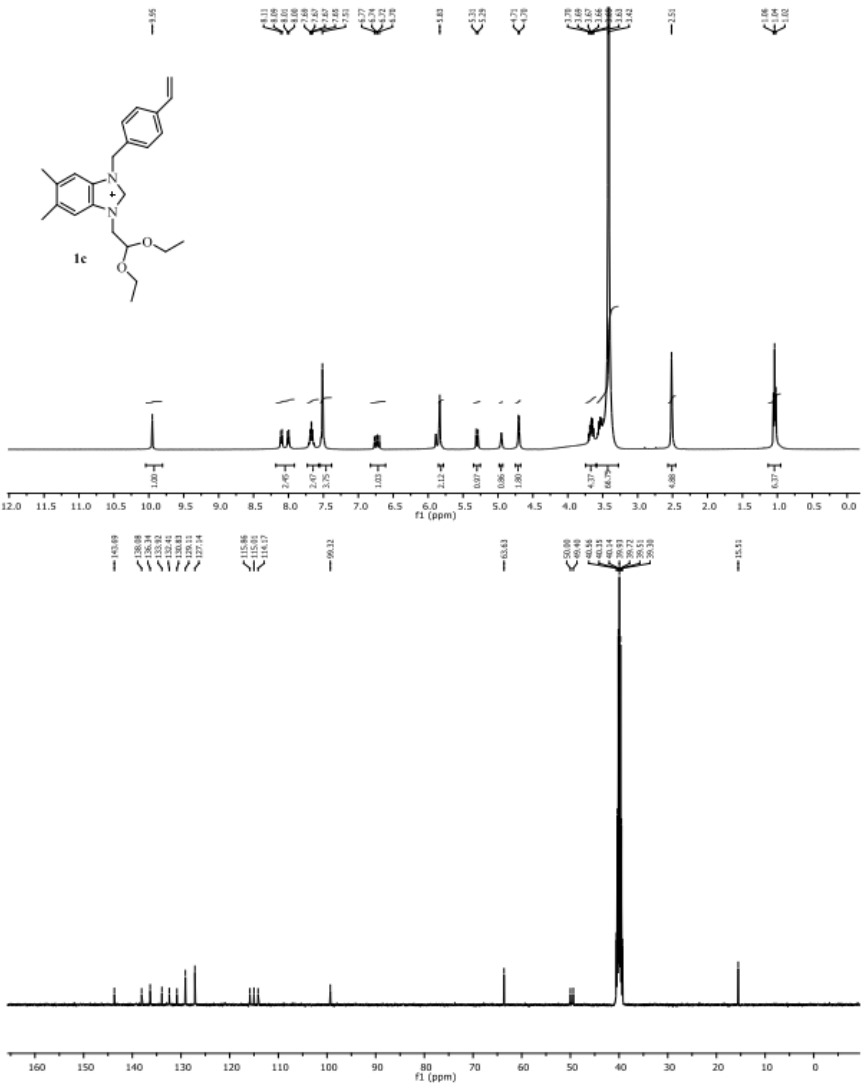
^{13}C NMR spectroscopy, and elemental analyses. The ^{1}H NMR spectra of the benzimidazolium salt further supported the assigned structures; the resonances for acidic C(2)-H were observed as a sharp singlet in the 9.95 ppm respectively for . ^{13}C NMR chemical shifts were consistent with the proposed structure; the imino carbon appeared as a typical singlet in the ^{1}H-decoupled mode in the 143.7 ppm respectively for benzimidazolium salts (**2**). The NMR values are similar to those found for other benzimidazolium salts (Boztepe, 2011).

1-(4-Vinylbenzyl)-3-(2,2-diethoxyethyl)-5,6-dimethylbenzimidazolium chloride,

Yield: 79 %. FT-IR ν(CN): 1563 cm^{-1} ; ^{1}H NMR (399.9 MHz, CDCl3, 25 °C): δ = 1.04 [t, 6H, J = 8 Hz, $NCH_2CH(OCH_2CH_3)_2$], 2.51 (s, 6H, 5,6-$(CH_3)_2$-C_6H_2), 3.54 ve 3 .67 [qq, 4H, J = 8 Hz, $NCH_2CH(OCH_2CH_3)_2$], 4.71 [d, 2H, J = 4 Hz, $NCH_2CH(OCH_2CH_3)_2$], 4.95 ve 5.30 [d, 2H, J = 8, $NCH_2C_6H_4CH{=}CH_2$-4], 5.83 (s, 2H, $NCH_2C_6H_4CH{=}CH_2$-4), 5.89 [s, 1H, $NCH_2CH(OCH_2CH_3)_2$], 6.73 (dd, 1H, J = 12.2 ve 10.8 Hz, $NCH_2C_6H_4CH{=}CH_2$-4), 7.51 (s, 2H, $NCH_2C_6H_4CH{=}CH_2$-4 ve 5,6-$(CH_3)_2$-C_6H_2), 7.67 (t, 2H, J = 8 Hz, $NCH_2C_6H_4CH{=}CH_2$- 4), 8.01 ve 8.10 (d, 2H, J = 4, $NCH_2C_6H_4CH{=}CH_2$-4 ve 5,6-$(CH_3)_2$-C_6H_2), 9.95 (NCHN). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 15.5 [$NCH_2CH(OCH_2CH_3)_2$ ve (5,6-$(CH_3)_2$-C_6H_2), 49.4 ($NCH_2C_6H_4CH{=}CH_2$-4), 50.0 [$NCH_2CH(OCH_2CH_3)_2$], 63.6 [$NCH_2CH(OCH_2CH_3)_2$], 99.3 [$NCH_2CH(OCH_2CH_3)_2$], 114.2 ($NCH_2C_6H_4CH{=}CH_2$-4), 136.3 ($NCH_2C_6H_4CH{=}CH_2$-4), 115.0, 115.9, 127.1, 129.1, 130.8, 132.4, 133.9 ve 138.1 [$NCH_2C_6H_4CH{=}CH_2$-4 ve 5,6-$(CH_3)_2$-C_6H_2)], 123.6, 127.2, 151.5 [NC_5H_5], 143.7 (NCHN).



FT-IR Spectrum of compound 2



^{1}H and ^{13}C NMR Spectrum of compound 2

Conclusions and Recommendations

In this study, a new 1-(4-Vinylbenzyl)-3-(2,2-diethoxyethyl)-5,6-dimethylbenzimidazolium chloride compound was synthesized. The prepared compound was obtained in high yields. When the analysis results of the synthesized compound was compared with the literature, it was determined that the FT-IR, ^{1}H-^{13}C NMR data were in agreement with the literature. The synthesized compounds are important compounds with catalytic and biological properties. It is possible to use them in studies suitable for green chemistry by taking advantage of these properties. It is planned to examine the catalytic properties and antimicrobial activities of the obtained compounds in subsequent studies.

Acknowledgment

I would like to thank my instructors, Prof. Dr. Nevin Gürbüz and Prof. Dr. İsmail Özdemir, for their help in my studies..

References:

Arduengo, A. J., III; Harlow R. L.; Kline, M. (1991), *J. Am. Chem. Soc., 113*, 361-363.

Boztepe, C., Künkül, A., Yaşar, S., Gürbüz, N., (2018), *J. Organomet. Chem.*, 872, 123-124.

Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. (2009), *Coord. Chem. Rev., 253*, 862-892.

Hahn, E., M. Jahnke, C., (2008), *Angew. Chem. Int. Ed.*, *47*, 3122-3172.

Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. (2007), *Angew. Chem. Int. Ed., 46*, 2768-2813.

Karaca, E. Ö., (2021), *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 152 (2), 287-293.

Öfele, K. J. (1968), *Organomet. Chem., 12*, 42-43.

Tschugajeff, L., Skanavy-Grigorizeva, M., (1915). "Über die hydrazin-carbylamin-komplexe des platins, Zeitschrift für anorganische und allgemeine", *J. Rus. Chem.Soc. 47*, 776-778.

Wanzlick, H. - W.; Schönherr, H. - J. (1968), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7*, 141-142.

CHAPTER II

The Evaluation of Methane Gas Explosion Risk in Confined Spaces - A Case Study in the Ship Building Industry

Ferdi ÇALIK[1]

Introduction

Natural gas (methane - CH4) is a safe energy source that is extensively used in daily life, particularly in residential and industrial sectors. However, it poses significant risks in enclosed spaces due to its explosion potential. The risk of methane explosion increases in confined environments with limited ventilation, leading to rapid accumulation of gas within these areas. This situation presents a serious hazard for workers in industries where exposure to methane is common, such as shipbuilding (Rajakumar and Choi, 2023).

[1] Dr., İçdaş Çelik Enerji Tersane Ulaşım A.Ş, İş Sağlığı ve Güvenliği Departmanı, Gemi İnşa Bölümü, Çanakkale/Türkiye, Orcid: 0000-0002-6158-2003, ferdi.calik@icdas.com.tr

The research showing the fatal occupational accidents and their causes in the shipbuilding sector in Turkey between 2004 and 2014 years is shared in Figure 1.

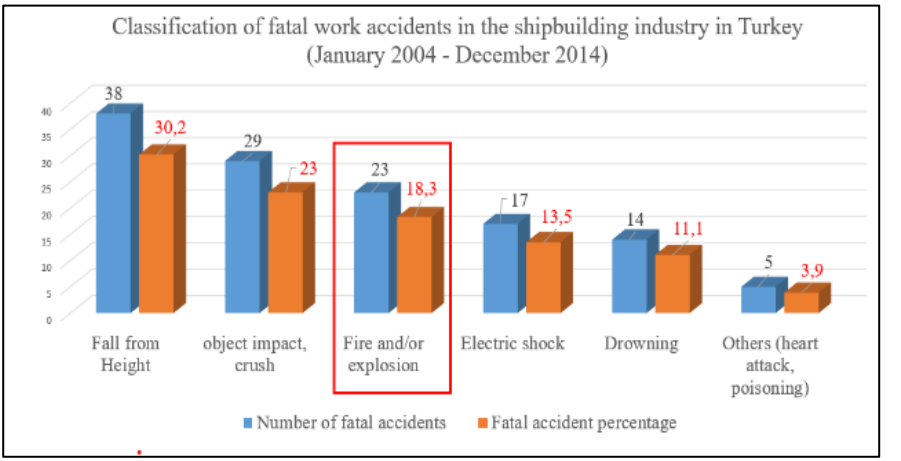


Figure 1. *Classification of Fatal Work Accidents in the Shipbuilding Industry [1]*

According to Figure 1; the causes of fatal occupational accidents in the shipbuilding industry in Turkey have been examined under 6 (six) main headings and the number of fatal occupational accidents caused by fire/explosion is at an alarming level. Almost all fire/explosion accidents are caused by chemicals such as gases and solvents that create flammable and explosive environments in confined spaces.

Methane gas, which is a critical concern in confined spaces, can accumulate to hazardous levels and create a severe explosion when ignited by an ignition source (such as an open flame, hot surface, spark, or static electricity) at concentrations ranging from 50,000 to 150,000 ppm (Lower Explosive Limit: 5% v/v, Upper Explosive Limit: 15% v/v) (Ma et al., 2012). Experimental studies

in the literature indicate that optimum explosion conditions are achieved when the CH_4/Air stoichiometric ratio reaches approximately 9.5% v/v (95,000 ppm) [2].

In particular, methane gas leaks are one of the most frequently encountered major incidents in the shipbuilding sector, where methane is extensively used for processes such as oxyfuel cutting of metals and annealing.

Figure 2. *Ballast Tanks – Ship Building Industry*

In this study; the results of a near-miss incident that occurred on April 8, 2024 with the leakage of CH_4 gas from a torch hose connection point left open in the port side number 5 ballast tank were discussed with the "Quantitative Risk Assessment" Method. Lower explosion limit (LEL) The potential for explosion is higher in confined spaces where gas concentrations may exceed safe

thresholds. Research suggests that concentrations of methane above 15% in vapor form can pose explosive hazards.

The most important reasons for confined space gas leaks, which are very common in the shipyard industry where the Positive Work Safety Culture is not at the expected level, are as follows:

- Lack of Training
- Torches and gas hoses forgotten/left behind at the end of work in closed areas
- Use of attached hoses in closed areas that do not comply with the TS EN 3821 standard.

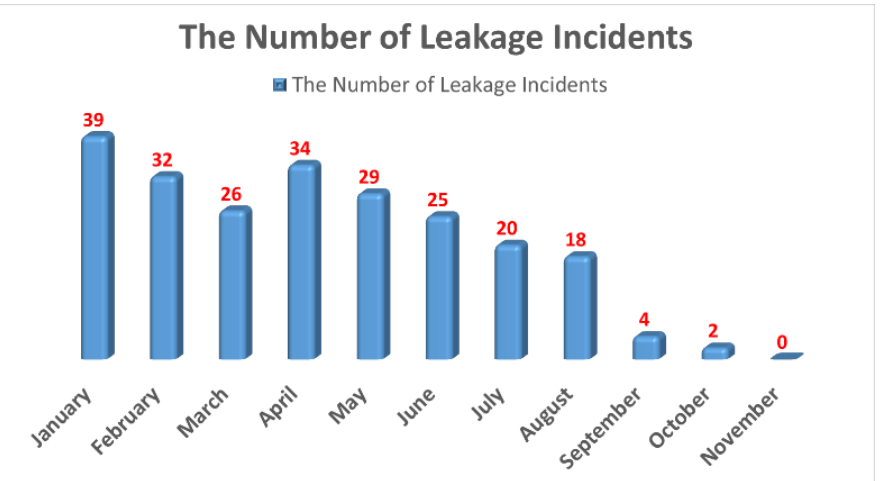


Figure 3. *Methane Gas Leak Records in Shipbuilding Projects (2024)*

The flammability limits of methane gas depend on the physical and chemical properties of the gas. For example, the autoignition temperature (MIT) of methane is around 540 °C, at which temperature methane gas can combine with oxygen to undergo a

combustion reaction [3]. Also, since methane gas has a lower density than air, it tends to rise in the air in the event of a leak. This can lead to methane gas accumulating in confined spaces and creating a potential explosion risk (Büyükkıdan at all., 2023). It is vital that the environment is ventilated and that the gas is safely exhausted in the event of a possible leak [4].

Table 1. *The Statistics of Gas Hose Leakage in Shipbuilding rojects*

Months	The Number of Leak Incidents	Leak Source	LEL (% v/v)
January	39	Torch Hose Connection Point	-
February	32	Torch Hose Connection Point	-
March	26	Gas hose joint	-
April	34	Gas hose joint	% 10
May	29	Cutting Torch, hose joint	-
June	25	Cutting Torch hose joint	-
July	20	Cutting Torch hose joint	-
August	18	Torch Hose Connection Point	-
September	4	Cutting Torch	-
October	2	Cutting Torch	-
November	0	Torch Hose Connection Point	-

Table 1 shows leakage statistics for approximately 126 closed areas of different volumes where gas measurements are taken every morning on a total of 4 LNG tankers in the Shipbuilding project. As a result of the gas measurement taken in the ballast tank number 5 (168 m^3) on the port side of the NB-34 project in April 2024, methane gas reaching the lower explosion limit in the closed area was detected and the closed environment was cleared of gas by means of ex-proof fans by urgently activating gas-free protocols.

Explosible Parameters of Methane (CH_4) Gas:

Methane gas, with the chemical formula CH_4 (carbon and 4 hydrogen atoms), is a colorless and odorless energy source that

exists in the gas phase under normal conditions. It is an important fuel known as natural gas in the public language. One mole of methane burns in the presence of oxygen are producing one mole of carbon dioxide, two moles of water, and 50,000 kJ/kg of heat [5].

$$CH_{4(gas)} + 2O_{2(gas)} \Rightarrow CO_{2\,(gas)} + 2H_2O_{\,(gas)}\ \Delta H_E = 50.000\ \text{kj/kg} \qquad (1)$$

The lower (LEL) and upper (UEL) explosion limit ranges of methane gas are shown in Figure 3. The optimum explosion concentration is 95,000 ppm (meaning ≈ 10 kg methane gas for 168 m^3 ballast tank)

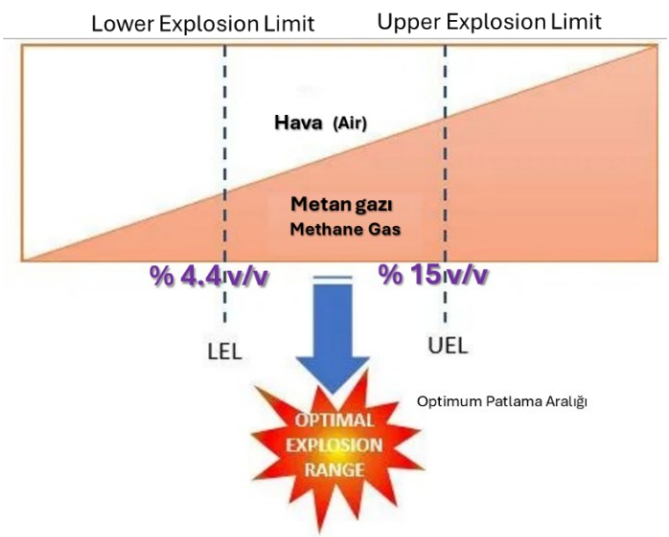


Figure 4. *The Optimal Explosion Range of Methane Gas (LEL:5 % UEL: 15 %)*

Specific gravity = $\text{Ʌ}_{\text{metan}} = \frac{M_{gas}}{M_{air}} = \frac{16}{29} = 0{,}552 < \text{Ʌ}_{\text{hava}}$ (since the specific gravity of air is about 1, methane gas accumulates near the top). Methane gas (CH_4), which is a very safe gas under normal conditions, can cause very risky situations, especially after leaks that

may occur in closed areas [6]. The physicochemical properties of methane gas are shared in Table 2.

Table 2. *The Physicochemical Properties of Methane Gas*

Chemical Formula	CH_4
Molecular Weight	16.04 g/mol
Phase	Gas
Color	Colorless
Min. Ignition Temperture (MIT)	540 °C
Min. Ignition Energy (MIE)	0.28 µJ
Odour	Odourless
Gas Density (0°C,1 atm)	0.717 kg/m³
Melting Point	-182.5 °C
Boiling Point	-161.5 °C
Explosive Range	%5 - %15 (v/v)
Flamability	Yes
Heat Value	55.5 MJ/kg
Polytropic Index, γ	1.3

MATERIALS AND METHOD

The risk of confined space explosion discussed in this study occurred as a result of methane gas (CH_4) leakage at the connection point of the torch forgotten at the end of work at 08:00 p.m at the port side ballast tank number 5 in the NB-34 project (168 m^3) in April 2024 and, and the near-miss event where the stoichiometric air/CH_4 concentration exceeded the lower explosion limit (55000 ppm) was scenarioed, and the answer to the question "What would be the consequences of an explosion that could occur in a closed area as a result of contact with an ignition source (due to static electricity, open flame, hot surfaces, sparks, etc.)" was investigated.

QRA (Quantitative Risk Analysis) Method

Quantitative risk analysis is an important tool that comprehensively evaluates the situations and consequences that may

cause a possible industrial accident in the chemical process industry and contributes to the planning of reinforcement and redevelopment works to eliminate the potential accident risk or reduce it to an acceptable level [7].

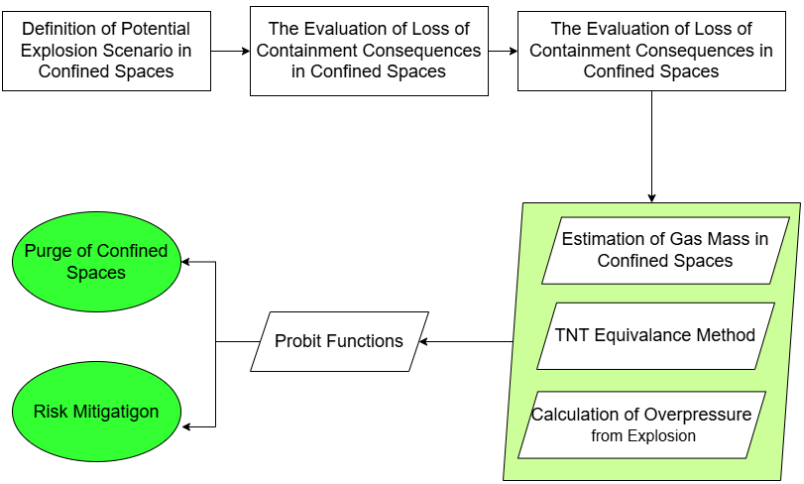


Figure 5. *Quantitative Risk Analysis Method (QRA)*

The QRA (Quantitative Risk Analysis) approach given in Figure 5 was used in this study to evaluate the confined space explosion risk of methane gas.

Determining the exit characteristic of the gas from the cross-sectional area is a very important parameter in terms of the mass flow rate (kg/s) of a gas expanding from the liquid phase volume to the gas phase volume. In order to make this decision, a critical pressure assessment must be made. The relationship between the choked pressure and the gas source (tank, collector, cylinder, etc.) based on the isentropic expansion assumption, where P_o (Pascal) is the hose transfer pressure, is expressed by Equation 1.

$$P_c = P_a \left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (1)$$

In Equation 1, Pc refers to the critical pressure (Pascal), γ refers to the polytropic index ($1 < \gamma < 1.8$), and P_a refers to the atmospheric pressure. When $P_o > Pc$ the flow is considered sonic, when $P_o < Pc$ the flow is considered subsonic. If the critical pressure- Pc (pascal) is greater than the atmospheric pressure- Pa (101325 Pascal); $P_c > Pa$ the flow is expressed as sonic. In the literature, all flows at 1.9 bar and above are considered as sonic flows [8].

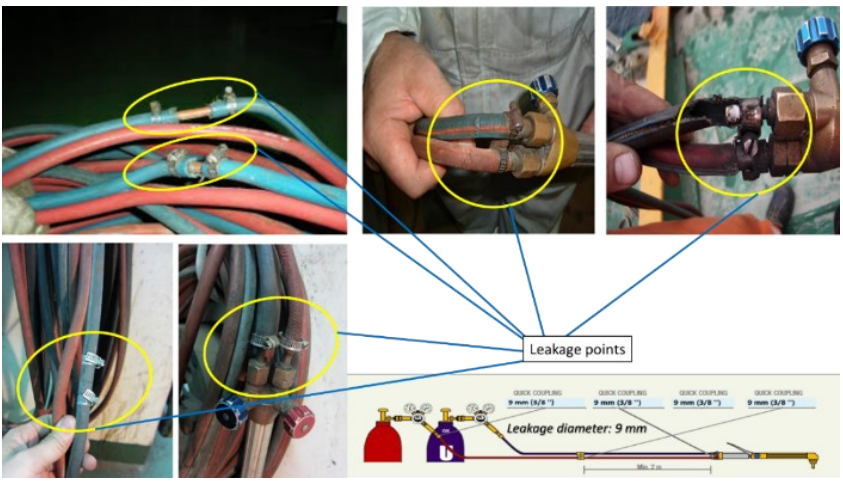


Figure 6. *Leak points for flammable gases used in oxy-cutting works*

The fact that the methane gas escaping from the hose can be heard from a distance of approximately 8-10 meters indicates that the gas escaping from the hose into the enclosed space atmosphere is being emitted at sonic speed. The methodology discussed in the

study can also be used with flammable gases used in other welding or oxy-cutting operations.

Equation 2 shows the mass flow equation for gas in a pressurized hose escaping from a cross-sectional area of the hose into the enclosed atmosphere.

$$dG/dt = C_D * S * P_o * \psi * \sqrt{\gamma \frac{M_{gas}}{Z\,R\,T}\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\gamma+1/\gamma-1}}\ kg/s \qquad (2)$$

for sonic flow; $\psi = 1$

In Equation 2; dG/dt: mass flow rate of the gas exit at sonic speed (kg/s), C_D: (0.50 -1) discharge coefficient, S: cross-sectional area where the gas exits (m^2), Po: process pressure of the gas (Pascal), ψ: dimensionless factor depending on the speed of the gas, γ: polytropic index ($1<\gamma<1.8$), M_{gas}: molecular weight of the gas (kg/kmol), R: universal gas constant (8314 J/kmol. K), T: temperature to which the gas is exposed (Kelvin). C_D (-) is a coefficient that takes into account that the process is not isentropic [9].

TNT (Tri Nitro Toluene) Equivalent Mass Method:

The trinitrotoluene (TNT) equivalence method is a widely accepted concept for assessing the effects of explosions and is used in the related engineering field [10]. The mass of TNT is given by the proportional amount of other fuel-air (or fuel-oxygen) or high explosive mass. TNT is used as a reference material not only because it is relatively inexpensive, safe to transport, and produces stable results, but more importantly because a large number of empirical

formulas that were widely accepted in early research were all developed on TNT explosive. TNT explosive equivalence means that it is convenient to compare the effects of other explosions with TNT explosive [11].

$$\mathbf{M_{TNT}} = \emptyset \, \mathbf{x} \, \frac{\mathbf{M_{gas\ x}\, \Delta H_{gas}}}{\mathbf{\Delta H_{TNT}}} \qquad ; \mathbf{kg} \tag{3}$$

In Equation 3, M_{TNT} represents the mass amount of TNT equivalent to the amount of explosive gas (kg), $\emptyset$ represents the explosion efficiency (0.01 – 0.10), ΔH_{gas} represents the explosion energy of the gas (kJ/kg), ΔH_{TNT} represents the explosion energy for explosive TNT (kJ/kg).

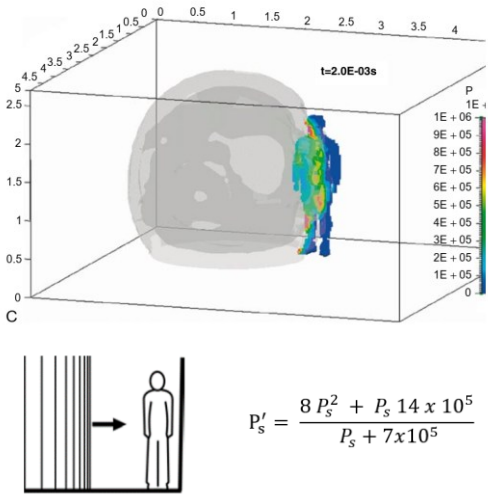
Direct Effects of Explosion on Humans:

The direct effect of an explosion on people is the suddenly increase in pressure that occurs during the passage of the blast wave. Therefore, direct damage occurs mainly in parts of the body that contain air pockets and can therefore be crushed, namely the ears and lungs [12]. Vulnerability to overpressure depends on the position of the human body and the ultimate reflection of the pressure wave. Figure 6 shows the overpressure wave-body interactions that occur after a methane gas explosion in a closed space such as a ballast tank. By introducing the so-called scaled distance Z, it is possible to calculate the overpressure as a function of the explosive charge weight and the distance to the explosive charge. The overpressure that a possible explosion will create can be calculated with Equation 4.

$Z = R / W^{1/3}$ m.kg$^{-1/3}$

$0.3 \leq Z \leq 1.0$ for;

$$P_s = \frac{619.4}{Z} - \frac{32.6}{Z^2} + \frac{213.2}{Z^3} \qquad (4)$$



$$P_s' = \frac{8\,P_s^2 + P_s\,14\,x\,10^5}{P_s + 7x10^5}$$

Figure 7. *Effects of explosion overpressure wave on humans in confined space [13]*

Figure 7 shows how an explosion in a closed space engulfs a person and the blast wave that the worker will be exposed to, using the Ansys-LS DYNA software.

Probit Functions

During an explosion, due to the sudden increase in pressure to which the human body is exposed, a sudden pressure difference occurs between the inside and outside of the lungs, and the excessive pressure pressing the chest inward causes lung damage and possible death. Death due to pulmonary hemorrhage can be estimated using the probit expression proposed by Eisenberg and et al.

$$Y = -5.0 + 5.74 \ln S \quad (5)$$

$$P_r = \frac{1}{2}\left[1 + \mathrm{erf}\left(\frac{Y-5}{\sqrt{2}}\right)\right] \quad (6)$$

$$S = \frac{4.2}{\bar{P}} + \frac{1.3}{\bar{I}} \quad (7)$$

$$\bar{P} = \frac{P_S'}{P_a} \quad \text{and} \quad \bar{I} = \frac{i}{m^{1/3}\sqrt{P_a}} = \frac{i}{m^{1/3}\sqrt{P_a}}\left(\frac{1}{2} P_S' t_p\right) \quad (8)$$

The calculation procedure for the probability of death, P (-), because of lung damage caused by the exertion of the blast pressure difference, can be as follows [14].

- In a specific distance from the center of the explosion, the overpressure P_s (Pa) and the positive-phase duration, t_p(s), are calculated.

- From Figure 6, and for a specific position of the human body, the total overpressure, P_s' (Pa), is calculated.

- The mass of the human body is selected, and thus the scaled impulse, i ($Pa^{1/2}\cdot s\cdot kg^{-1/3}$), and the scaled pressure, P (-), are calculated from Equation 8.

- The value of the probit function is calculated,

RESULTS

In the study, it was assumed that optimum stoichiometric conditions were provided by exceeding the lower explosion limit of

methane (CH_4) gas (95000 ppm) and the effect of an explosion in a ballast tank caused by 10 kg of methane gas on a worker weighing 70 kg was evaluated.

This study is based on a truth gas leak near-miss incident. According to the study results, When approximately 2 kg of methane gas leaks (within 2 hours for 12 % leak cross-section) into a 169 m^3 confined space, the ambient atmosphere reaches the lower explosion limit (LEL %5 v/v). The stoichiometric volume fraction in the air is 9.5 % (v/v) for methane (CH_4) gas. This stoichiometric ratio is equivalent to approximately 10 kg of methane gas for a confined space volume of 169 m^3. The methane gas escaping from the leak cross-sectional area of approximately 80% and 10% of the hose diameter may create an explosive atmosphere (10 kg methane gas LEL 9.5 %v/v) in a confined space of 169 m^3 in approximately 15 minutes and 15 hours, respectively. According to the consequence analysis evaluation; the explosion of this amount of methane gas may be fatal.

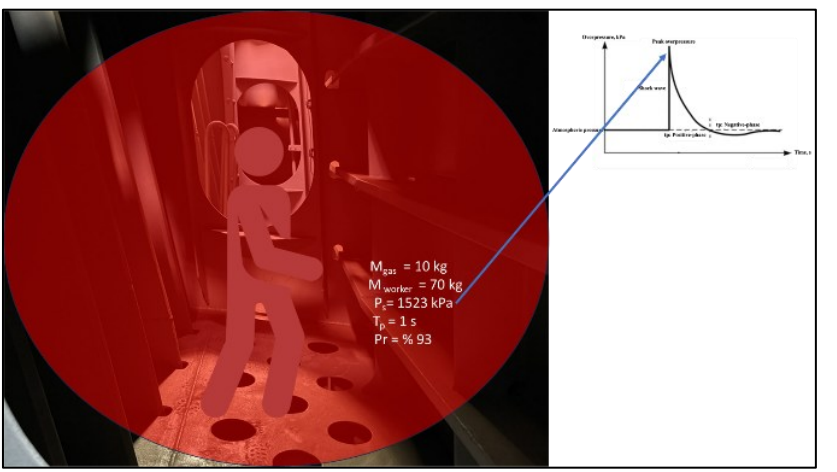


Figure 7. *Possibility of Death Due to Overpressure in Ballast Tank*

After an explosion caused by 10 kg of methane gas in the Balat tank, a worker standing 1 m away will be exposed to 1523 kPa of overpressure. When an evaluation is made with a 1 s positive phase duration, the mortality rate due to lung damage, one of the most important air-entering body organs, is estimated as 93%. This situation may have more dramatic consequences depending on the number of people in the ballast tank. The findings obtained in this study are very important in terms of emphasizing why flammable gas leaks that may occur from welding gas hoses should be prevented. It is scientific evidence that demonstrates the importance of the risk for employers. The findings obtained through the QRA approach were a driving force in eliminating the risk of gas leaks occurring in the confined spaces between January 2024 and November 2024.

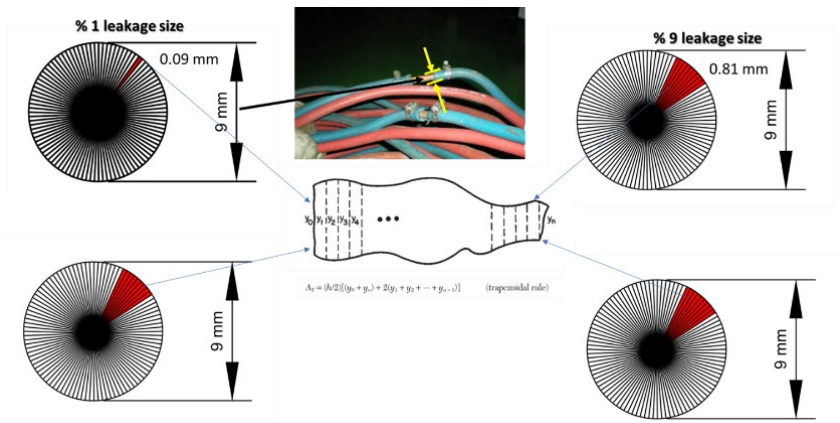


Figure 8. *Non-regular Leakage Cross-section on Gas Hoses*

The majority of leaks that may occur in gas hoses do not occur in smooth cross-sectional areas. For irregular leak holes, the

“trapezoidal rule” can be applied [15]. Although assumptions made based on hose diameter for leaks make it difficult to estimate the amount of leaked gas, it will help us have an idea about the risks of gas leaks that may occur at between 1% and 100% of the hose diameter.

CONCLUSION

Explosion accidents (Figure 1), which are one of the main causes of fatal occupational accidents in the shipbuilding industry, are a problem that should be given serious consideration, especially when evaluated in terms of confined spaces.

In this study, the effects of possible methane gas explosions in confined spaces on workers were investigated using the QRA method. As is known, the explosion phenomenon is far from the field of experimentation and observation due to the risks it involves. Therefore, This theoretical study provides an important perspective to theoretically reveal the risk of confined space gas leakage, which is frequently encountered in the shipbuilding industry.

- It is important that the hoses used in closed areas comply with the TS EN 3821 standard in order to prevent the fluid from damaging the hose and causing leakage as a result of deformation.
- Gas purification measurements must be well disciplined before entering the closed area, and closed areas containing gas must be exhausted with ex-proof fans.
- Combustible gas hoses and oxygen cutting torches should be checked regularly.

- During the shipbuilding phase, it is necessary to establish a technological infrastructure to continuously monitor flammable and toxic gas concentrations in closed areas (ballast tanks, cargo tanks, void spaces, cofferdams, bow thrusters, settling tanks, service tanks, etc.), which are quite numerous.

Additionally, attached hose connections should not be allowed in closed areas, and in cases where attachment is necessary, double clamps should be used on both sides.

Future work will focus on experimental and theoretical purge times, positioning of fan suction points and appropriate fan designs for ballast tanks containing flammable gas.

Acknowledgement

This study is evidence for explaining the risk in question to subcontractors with scientific methods and was supported by the senior management of İÇDAŞ shipbuilding department.

References

[1] İzci, F. B. (2015). Gemi inşaatı sanayinde iş kazaları ve analizi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

[2] Kravtsov, A. N., Zdebski, J., Svoboda, P., & Pospichal, V. (2015, May). Numerical analysis of explosion to deflagration process due to methane gas explosion in underground structures. In International Conference on Military Technologies (ICMT) 2015 (pp. 1-9). IEEE.

[3] Chen, H. (2015). Gas explosion technology and biomass refinery (No. 11551). Springer Netherlands.

[4] Garrison, R. P., & McFEE, D. R. (1986). Confined Spaces–A Case for Ventilation. American Industrial Hygiene Association Journal, 47(11), A-708.

[5] Green, D. W. (2008). Perry's chemical engineers'. Handbook–seventh Edition–Sections, 5-12.

[6] de Santoli, L., Paiolo, R., & Basso, G. L. (2017). An overview on safety issues related to hydrogen and methane blend applications in domestic and industrial use. Energy Procedia, 126, 297-304.

[7] Han, Z. Y., & Weng, W. G. (2011). Comparison study on qualitative and quantitative risk assessment methods for urban natural gas pipeline network. Journal of hazardous materials, 189(1-2), 509-518.

[8] Mercedes G.M., Munoz M., Casal J., Radiant heat from propane jet fires, Experimental Thermal and Fluid Science, 34, 323-339, 2010.

[9] Miranda, J. T., Camacho, E. M., Formoso, J. F., & García, J. D. D. R. (2013). Comparative study of the methodologies based on Standard UNE 60079/10/1 and computational fluid dynamics (CFD) to determine zonal reach of gas-generated Atex explosive atmospheres. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 26(4), 839-850.

[10] Kwon, S., & Park, J. C. (2015). A review of TNT equivalent method for evaluating explosion energy due to gas explosion. Explosives and Blasting, 33(3), 1-13.

[11] Assael, M. J., & Kakosimos, K. E. (2010). Fires, explosions, and toxic gas dispersions: effects calculation and risk analysis. CRC Press.

[12] Finlay, S. E., Earby, M., Baker, D. J., & Murray, V. S. (2012). Explosions and human health: the long-term effects of blast injury. Prehospital and disaster medicine, 27(4), 385-391.

[13] Lees, F. (2012). Lees' Loss prevention in the process industries: Hazard identification, assessment and control. Butterworth-Heinemann.

[14] Wightman, J. M., & Gladish, S. L. (2001). Explosions and blast injuries. Annals of emergency medicine, 37(6), 664-678.

[15] Crowl, D. A., & Louvar, J. F. (2001). Chemical process safety: fundamentals with applications. Pearson Education.

CHAPTER III

Korozyondan Korunmada İnhibitörler

ABDURRAHMAN ASAN

Giriş

Korozyon, malzemelerin çevreleriyle kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozulması olayıdır. Bu süreç, endüstriyel ekipmanlar, binalar ve altyapılar gibi birçok varlıkta ciddi hasarlara yol açar. Korozyon, sanayi, inşaat, ulaşım ve enerji sektörleri gibi birçok alanda önemli ekonomik ve güvenlik sorunları meydana getirir.

Korozyon, yapısal malzemelerin dayanıklılığını azaltarak bakım, onarım veya yenileme çalışmaları yapılmasını gerektirir. Bu durum, büyük maddi kayıplara yol açar. Örneğin, köprüler, binalar ve boru hatları gibi yapılar zamanla korozyona uğrayarak, ciddi maliyetlere ve güvenlik sorunlarına neden olur(Al-Sehaibani, 2000; Haydarov, 2024; KM, Praveen, & Devendra, 2024; Murray & Mora, 2014).

Dünya genelinde korozyon, yıllık yaklaşık 2.5 trilyon dolara mal olmaktadır. Bu, dünya GSYH'sının yaklaşık %3-4'üne tekabül etmektedir. Bu maliyetler, doğrudan onarım ve bakım masrafları, malzeme kaybı, üretimin duraksaması ve iş gücü kaybı gibi unsurlardan kaynaklanmaktadır. Türkiye'de ise korozyonun ekonomik kayıpları, yıllık yaklaşık 10-15 milyar dolar civarında olduğu tahmin edilmektedir (Murray & Mora, 2014) Bu maliyetler, özellikle sanayi ve altyapı projelerinde daha ön plana çıkmaktadır. Türkiye, sanayi ve inşaat sektörlerinde hızlı bir gelişim göstermektedir. Bu gelişimle birlikte korozyon, özellikle metal işleme ve inşaat sektörlerinde ciddi ekonomik kayıplara neden olmaktadır.

Korozyon, dünya genelinde ve Türkiye'de önemli ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Bu kayıpların azaltılması, etkili koruma stratejileri ve teknolojik yatırımlarla mümkün olabilir. Korozyonla mücadele, sadece ekonomik açıdan değil, aynı zamanda güvenlik ve sürdürülebilirlik açısından da kritik bir öneme sahiptir.

Korozyon, çevre dostu malzeme kullanımı ve atık yönetimi açısından da önemlidir. Korozyona uğramış malzemelerin çevreye verdiği zararlar, ekosistem üzerinde olumsuz etkilere yol açar. Korozyon, zehirli ve toksik etkiye sahip gazların salınımına neden olduğu gibi patlama, yangın ve can kayıplarına da sebebiyet verebilir.

Korozyonun önlenmesi, ekonomik kayıpları azaltmak ve çevresel etkileri en aza indirmek için kritik öneme sahiptir. Korozyon azaltmanın en yaygın yöntemleri alaşımlama (galvanizleme), boyama, kaplama, saflaştırma, katodik koruma ve korozyon inhibitörlerinin kullanımıdır. Ancak korozyon

inhibitörlerin kullanımı metalleri korozyondan korumada kullanılan en etkin ve pratik yöntemlerden birisidir.

Korozyonu azaltmak için doğal inhibitörler ve sentetik inhibitörler kullanılır. Doğal inhibitörler çevre dostu ve ekonomik yönleri nedeniyle yaygın olarak kullanılırlar. Bitkilerden veya minerallerden elde edilen doğal korozyon inhibitörleri, sentetik inhibitörlere karşı çevre dostu, sürdürülebilir bir alternatif sunar. Biyolojik olarak parçalanabilirler, düşük toksisiteye sahiptirler ancak daha pahalı olabilirler. Buna rağmen, doğal inhibitörler petrol ve gaz, gıda ve ilaç gibi endüstrilerde uygulama alanı bulmuştur. Ayrıca tarihi eserlerin korunması için uygundur (Elmsellem vd., 2019; Fekkar vd., 2020; Hafez vd., 2019)

Doğal veya sentetik olsun, korozyon inhibitörleri metal yüzeyleri korozyondan korumak ve kullanım ömürlerini uzatmak için gereklidir. Sentetik inhibitörler, etkinlikleri nedeniyle endüstriyel uygulamalarda daha yaygın olarak kullanılır. En uygun inhibitör türü, belirli uygulamaya, korozyon ortamının şiddetine ve istenen etkinlik düzeyine bağlıdır. Bu nedenle, metal yüzeyleri korozyondan korumak ve kullanım ömürlerini uzatmak hem doğal hem de yapay korozyon inhibitörlerinin yardımıyla sağlanabilir. Korozif ortamın aşındırıcılık derecesi ve istenen etkinlik düzeyine göre kullanılacak inhibitör türü belirlenmektedir.

1.Korozyon İnhibitörleri

İnhibitör, eklendiği ortamlarda metallerin korozyon hızını azaltan maddelerdir. İnhibitörler metal yüzeyinde adsorbe olarak oluşturduğu tabaka ile metal ve korozif ortam arasında bariyer görevi görerek veya katodik, anodik veya her iki reaksiyonu geciktirerek korozyonu azaltırlar(Park et al., 2018).

Birçok bilim insanı etkili, ekonomik açıdan faydalı, toksik olmayan ve çevre dostu birçok mücadele yolu önermektedir. Dünya çapında birçok şirket, ürünlerini en iyi korozyon önleyici inhibitörler olarak önermektedir.

İnhibitörler genellikle uygulanması kolaydır ve süreçte önemli bir kesintiye neden olmadan yerinde uygulama avantajı sunar. Korozyon inhibitörlerinin kullanımı, korozyonla mücadelenin en iyi yöntemlerinden biridir. Ancak inhibitör seçerken dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. İnhibitörün maliyeti, İnhibitörün toksisitesi, insanlar ve diğer canlı türleri üzerinde olumsuz etkileri bu hususlardan bazılarıdır. Ayrıca inhibitörün çevre dostu olması gerekmektedir. Metalik malzemelerin korozyonunu önlemek veya azaltmak için soğutma sisteminde kullanılan inhibitörlerin, çok düşük inhibitör konsantrasyonunda bile iyi korozyon koruması sağlamalıdır. Aşırı çalışma koşullarında (yüksek sıcaklık ve hız) bile verimliliğini koruyabilmelidir. İnhibitörün az veya çok eklenmesi (dozajı önemli) durumunda dahi korozyon hızının çok fazla artmaması gerekir. Özellikle ısı transferinin gerçekleştiği yerlerde inhibitör veya inhibitörün reaksiyon ürünleri metal yüzeyinde tortu oluşturmamalıdır. Hem homojen hem de lokal korozyonu bastırmalıdır(Brycki, Kowalczyk, Szulc, Kaczerewska, & Pakiet, 2018; Palanisamy, 2019; Zehra, Mobin, & Aslam, 2022). Uzun süre etkinliğini korumalıdır. Toksisite ve kirlilik sorunlarına yol açmamalıdır.

Ayrıca iyi inhibitörlerin ucuz, ticari olarak temin edilebilen malzemelerden kolayca sentezlenebilmesi, çok düşük konsantrasyonlarda bile yüksek inhibisyon etkinliği göstermesi, asidik ortamda yüksek oranda çözünmesi, toksik olmayan ve

biyolojik olarak parçalanabilir olmalıdır. İnhibitörlerin etkin olması için azot, kükürt ve oksijen gibi ortaklanmamış elektron bulunduran hetero atomlara sahip olması, halkalı yapıda olması, metaller üzerinde kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonlarını iyileştiren daha fazla p-de lokalizasyon elektronuna sahip olması gibi çeşitli parametrelere ihtiyacı vardır. Polar fonksiyonel gruplara (CO, NH, OH gibi) ek olarak, çoklu bağlar (çift bağlar) ve aromatik olmayan halkalar biçiminde kapsamlı konjugasyon, bu inhibitörlerin metal yüzeylerde tutulmasını artırır(Chen, Lu, & Zhang, 2022; Mahsoune, Sadik, Belghiti, Bahadur, & Aboulmouhajir, 2018; Saha & Banerjee, 2018; Singh et al., 2014).

2.Korozyon inhibitörlerinin koruma mekanizmasına göre sınıflandırılması

Korozyon inhibitörleri, koruma mekanizmasına göre üç sınıfa ayrılır:

Anodik İnhibitörler

Katodik İnhibitörler

Karma İnhibitörler

2.1.Anodik inhibitörler

Anodik inhibitörler, anodik polarizasyonu artırır ve dolayısıyla korozyon potansiyelini katodik yöne doğru hareket ettirir ve dolayısıyla pasifleştirici inhibitörler olarak da adlandırılır. Kromatlar, fosfatlar, tungstatlar ve yüksek oksijen içeriğine sahip diğer geçiş elementleri iyonları gibi anodik inhibitörler, yeni üretilen bir metal iyonuyla az çözünür bir bileşik oluşturarak anotta meydana gelen korozyon reaksiyonunu baskılarlar. Metal yüzeye adsorbe edilerek koruyucu bir film veya bariyer oluştururlar ve böylece

korozyon oranını azaltırlar. Anodik inhibitörler anot boyunca ince bir koruyucu film oluşturur ve potansiyellerini artırarak korozyon reaksiyonunu yavaşlatırlar (Kuznetsov & Redkina, 2022; Ma, Ammar, Kumar, Ramesh, & Ramesh, 2022).

Ancak yetersiz kullanıldıklarında inhibitörlerin tükenmesiyle belirli alanlar korunmasız kalır. Bu durumda şiddetli korozyon meydana gelir. Ortofosfatlar, silikatlar vb. gibi bir dizi inorganik inhibitör anodik tipe girer.

2.2.Katodik inhibitörler

Katodik inhibitörler, elektrokimyasal korozyon hücresinin katodik reaksiyon hızını yavaşlatarak korozyonu azaltır. Bu, katodik bölgelerin çökelme yoluyla bloke edilmesiyle yapılır. Katodik inhibitörler, katodik reaksiyonu yavaşlattıklarında etkilidir. As, Bi ve Sb elementleri, hidrojen indirgeme reaksiyon hızını azaltan ve genel korozyon hızını düşüren katodik inhibitörler olarak adlandırılır. Korozif ortamdan katodik reaksiyonda yer alan oksijenin uzaklaştırılması, korozyon hızını önemli ölçüde azaltacaktır. Oksijen şu yollardan birisiyle uzaklaştırılabilir: 1) Oksijenle reaksiyona girerek onu çözeltiden uzaklaştıran sodyum sülfit ve hidrazin gibi oksijen gidericilerin kullanımı. 2)Vakumla hava alma. 3) Çözünmüş oksijen konsantrasyonunu düşürmek için kaynatma.

Katodik inhibitörler korozyon potansiyelini anodik yöne kaydırır. Burada katyonlar, kimyasal veya elektrokimyasal olarak çökeltildiği ve böylece bu yüzeyleri bloke ettiği katot yüzeylerine doğru göç eder (BAKIRHAN, ASAN, COLAK, & SANLI, 2016; Chilukuri, 2012; Ma et al., 2022; Palanisamy, 2019).

2.3.Karma inhibitörler

Bu inhibitörler, korozyon sürecinde yer alan hem anodik hem de katodik reaksiyonları yavaşlatır ve bu nedenle karma inhibitörler olarak adlandırılırlar (Javadian, Yousefi, & Neshati, 2013). Bunlar tipik olarak hem anodik hem de katodik bölgeleri dolaylı olarak tıkayan yüzeyde çökelti oluşumuna neden olan film oluşturan bileşiklerdir. Anodik inhibitörler, özellikle konsantrasyonları çok düşükse, çoğunlukla tehlikeli inhibitörlerdir. Ancak katodik inhibitörler genellikle güvenlidir. Karma inhibitörler, saf anodik inhibitörlerden daha az tehlikelidir ve birçok durumda korozyon yoğunluğunu artırmazlar. Bu kategorideki en yaygın inhibitörler silikatlar ve fosfatlardır. Bu tür inhibitörlerin, hem katodik hem de anodik korozyon reaksiyonlarını kontrol etmeleri daha büyük bir avantaja sahip olacaktır(Aslam, Mobin, Zehra, & Aslam, 2022; Frankel, 2016).

3.Koruma türüne göre İnhibitörlerin Sınıflandırılması

Korozyon inhibitörleri, korozyondan koruma türüne göre 7 sınıfa ayrılır.

3.1 Kimyasal pasifleştiriciler

Genellikle yeterince yüksek bir denge potansiyeline (redoks veya elektrot potansiyeli) ve yeterince düşük aşırı potansiyele sahip olan maddeler, pasifliğe ulaşıldığında korozyon oranını azaltır ve kimyasal pasifleştiriciler olarak adlandırılır(Strehblow, 1984)

Örnek olarak, nitritler antifriz soğutma suları için inhibitör olarak kullanılır. Kromatlar çoğunlukla soğutma suları için inhibitör olarak kullanılır. Çinko molibdat ise boyalarda inhibitör pigment olarak kullanılır.

3.2 Adsorpsiyon inhibitörleri

Bunlar en yaygın kullanılan inhibitör sınıfını temsil eder. Genel olarak, bu inhibitörler organik bileşiklerdir. Bu inhibitörler tüm metal yüzeyi adsorbe olurlar. Yani hem katodik hem de anodik durumlarda bir örtü etkisi sağlayan organik bileşiklerdir. Genellikle hem katodik hem de anodik reaksiyonları eşit şekilde etkilerler. Ancak etkileri çoğunlukla aynı değildir. Bunlar genellikle sıcak haddelenmiş ürünlerin asitle asitlenmesinde kullanılır ve bu nedenle asitleme inhibitörleri olarak bilinirler (Hooshmand Zaferani, Sharifi, Zaarei, & Shishesaz, 2013).

Bu inhibitörlere örnek olarak; aminlerdeki azot atomları, kinolinler, tiyo bileşiklerindeki kükürt atomları ve aldehitlerdeki oksijen atomları gibi yalnız elektron çiftleri içeren bileşikleri gösterilebilir.

3.3 Film oluşturan inhibitörler

Bunlar, gerçek engelleyici türün kendisinden başka bir malzemenin blokaj veya bariyer filmini oluşturarak korozyonu durduruyor gibi görünmektedir. Bu tür malzemeler genellikle katoda veya anoda özgüdür. Çinko ve kalsiyum tuzları, katodik film oluşturan inhibitörlerin en yaygın örnekleridir. Benzoat, korozyonu engelleyen anodik film oluşturan inhibitörlerin yaygın bir örneğidir(Achour & Kolts, 2015).

3.4 Buhar fazı inhibitörleri

Bu tip inhibitörler, adsorpsiyon tipi inhibitörlere benzerler ve çok yüksek buhar basıncına sahiptirler. Depolama ve sevkiyat sırasında, kapalı alanlarda metallerin atmosferik korozyonunu önlemede kullanılırlar. Bunlar düşük ancak önemli buhar basıncına sahip maddelerdir. Buhar, metalin yüzeyi ile temas eder ve

inhibitörün adsorpsiyonu gerçekleşir. Daha sonra nem onu hidrolize eder ve korozyon önleyici özelliklere sahip koruyucu iyonlar serbest bırakır. Örneğin bakırın korunmasında disikloheksilamin kromat ve benzotriazol bileşikleri kullanılırken, demir ve alaşımları için disikloheksilamin nitrit bileşiği kullanılmaktadır(Martin, 1997; Subramanian, Natesan, Muralidharan, Balakrishnan, & Vasudevan, 2000).

3.5 Sinerjik inhibitörler

Bunlar, soğutma suyu sistemlerinde kullanılan kombine inhibitörlerdir. Daha sıklıkla, daha iyi korozyon koruma özellikleri elde etmek için inhibitörlerin (anodik ve katodik) bir kombinasyonu kullanılır (Zhang et al., 2022). Bunlara örnek olarak kromat-fosfatlar, polifosfat-silikat, çinko-tanenler ve çinko-fosfatlar verilebilir.

3.6 Çökelme oluşturan inhibitörler

Bunlar, metal yüzeyinde çökeltiler oluşturan ve böylece koruyucu bir film sağlayan bileşiklerdir. Bu kategorinin en yaygın inhibitörleri silikatlar ve fosfatlardır. Örneğin, Sodyum silikat, pas oluşumunu önlemek için birçok ev tipi su yumuşatıcısında kullanılır (Yanhua, Zhuang, Yongsheng, & Xianguang, 2013).

3.7 Yeşil Korozyon İnhibitörleri

"Çevre dostu" veya "yeşil" korozyon inhibitörlerinin açık ve kabul görmüş bir tanımı yoktur. Uygulamada, korozyon engelleme çalışmaları insan sağlığı ve güvenliği hususlarına yönelik hale gelmiştir. Bu amaçla son zamanlarda araştırmacılar, birçok organik bileşik içeren bitki özleri, meyve kabukları, ceviz fındık gibi kuru yemişlerin kabuğu, bitki tohum ve çekirdekleri, son kullanma tarihi geçmiş toksik olmayan ilaçlar vb. gibi çevre dostu bileşiklerin

kullanımına odaklanmışlardır(Hasson, Shemer, & Sher, 2011; Marzorati, Verotta, & Trasatti, 2018; Peter, Obot, & Sharma, 2015; Verma et al., 2024). Amino asitler, alkaloidler, pigmentler ve tanenler, toksik ve tehlikeli bileşiklere yeşil alternatifler olarak kullanılmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilirlik, çevre dostu olma, düşük maliyet ve kolay bulunabilme özellikleri nedeniyle bazı yaygın bitkilerin ve tıbbi bitkilerin özleri ve ürünleri, farklı çevre koşulları altında çeşitli metaller ve alaşımlar için korozyon inhibitörleri olarak incelenmiştir.

Yeşil korozyon inhibitörleri, biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmayan bileşiklerdir. Bitkilerden elde edilen ekstraktlar, bu inhibitörlerin en yaygın kaynaklarıdır. Bu inhibitörler, metallerin yüzeyine adsorbe olarak koruyucu bir tabaka oluşturur ve korozyon sürecini yavaşlatır.

Bitki Bazlı Korozyon İnhibitörleri

Bitki ekstraktları, korozyon inhibitörleri olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Örneğin, limon balsamı, Çin bektaşi üzümü kabuğu, Rosa canina meyvesi ve Saraca ashoka tohumları gibi bitkilerden elde edilen ekstraktlar, çelik ve demir gibi metallerin korozyonunu önlemede oldukça etkili olduğu belirlenmiştir (Alrefaee, Rhee, Verma, Quraishi, & Ebenso, 2021; Sheokand et al., 2024). Bu bitkisel inhibitörler, genellikle alkaloidler, flavonoidler ve tanenler gibi organik bileşikler içerir.

*Yeşil Korozyon İnhibitörlerinin Mekanizmas*ı

Yeşil korozyon inhibitörleri, metal yüzeyine adsorbe olarak koruyucu bir tabaka oluşturur. Bu tabaka, metalin çevresiyle temasını engelleyerek korozyon sürecini yavaşlatır. Ayrıca, bu

inhibitörler, metal yüzeyindeki aktif bölgelerle etkileşime girerek korozyon reaksiyonlarını inhibe eder.

Ekonomik ve Çevresel Etkiler

Yeşil korozyon inhibitörleri, geleneksel inhibitörlere kıyasla daha düşük maliyetli ve çevre dostudur. Bu inhibitörler, toksik olmayan bileşikler içerdiği için çevresel kirliliği azaltır ve insan sağlığına zarar vermez. Ayrıca, bu inhibitörlerin kullanımı, endüstriyel ekipmanların ömrünü uzatarak ekonomik kayıpları azaltır.

Gelecek Araştırma Yönleri

Yeşil korozyon inhibitörleri üzerine yapılan araştırmalar, bu inhibitörlerin etkinliğini artırmak ve yeni inhibitörler geliştirmek için devam etmektedir.

Yeşil korozyon inhibitörleri, çevre dostu ve sürdürülebilir endüstriyel gelişim için ideal bir çözüm sunar. Bu inhibitörler, metallerin korozyonunu önleyerek ekonomik kayıpları azaltır ve çevresel etkileri en aza indirir. Gelecekte, bu inhibitörlerin etkinliğini artırmak ve yeni inhibitörler geliştirmek için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

Organik korozyon inhibitörlerinin mekanizmaları

"Organik korozyon inhibitörleri" olarak bilinen kimyasal maddeler, korozif ortamlarda metal korozyonunu önlemeye yardımcı olur. Organik korozyon inhibitörleri çeşitli yöntemlerle bu işlevi görür(Kamaruzzaman et al., 2022; Nmai, 2004; Shaker, Al-Amiery, Al-Hamid, & Al-Azzawi, 2024).

Genel olarak, korozyondan koruma aşağıda verilen bir veya birden fazla mekanizma ile gerçekleşmektedir.

4.1 Adsorpsiyon:

Organik korozyon inhibitörlerinin en sık gözlemlenen mekanizması adsorpsiyondur. Bu inhibitörler, metalin yüzeyine yapışarak, metali klorür, nem, oksijen gibi aşındırıcı unsurlarından koruyan bir dış bariyer oluştururlar. Metali kaplayan inhibitör miktarı, inhibisyon derecesini belirler. Kaplama alanının genişletilmesi, metal yüzeyindeki adsorbe edilen inhibitörlerin etkinliğini artırabilir. Bu mekanizmalar, metal yüzeyleri bozulmadan korumak için çalışır ve etkinlikleri, inhibitörlerin konsantrasyonunun düzenlenmesiyle artırılabilir. Adsorpsiyonu, inhibitör konsantrasyonundan ve yüzey alanından çözeltideki diğer türlerin varlığına kadar çok çeşitli parametrelere bağlıdır(Üneri, 1969; Yalçın & Koç, 1998).

4.2 Koruyucu bir tabakanın oluşumu

Organik inhibitörler, elektrostatik itme yaparak korozyonu önlemek için metal yüzeylerde koruyucu bir tabaka oluştururlar. Korozif bileşiklerin metal yüzeyle temas etmesini önlerler, pozitif yüklü inhibitörler pozitif yüklü iyonları reddeder ve negatif yüklü inhibitörler negatif yüklü iyonları reddeder. Böylelikle korozif ajanlara karşı bir kalkan olurlar(KM et al., 2024).

4.3 Metal yüzeyindeki yük

Bu mekanizma türünde, inhibitör metal yüzeyine, metalin yükleri ile inhibitörün iyon veya dipol grupları arasındaki elektrostatik kuvvetler aracılığıyla bağlanır.

4.4 Kimyasal reaksiyon:

Bu işlemde, inhibitörün fonksiyonel grubu ve/veya kimyasal yapısı etkilidir. Bir koordineli bağ oluşturmak için, bir elektron

inhibitörden metal yüzeye gidebilir. Bu durum genellikle düşük enerjili, boş elektron orbitallerine sahip geçiş metallerinde olur.

4.5 Su molekülleri ve inhibitör etkileşimi:

Bu işlemde, inhibitörler metal yüzeyindeki suyla bir değiştirme reaksiyonuna girer ve bu da su moleküllerinin metal yüzeyinden uzaklaştırılmasına yol açar. Adsorpsiyondaki serbest enerji değişiminin önemli bir kısmı, inhibitör adsorpsiyon süreci sırasında suyla etkileşim enerjisindeki değişiklikten kaynaklanır ve bu, adsorplanan formlardan çözünmüş forma geçer. Bu, inhibitörün kimyasal yapısındaki hidrokarbon tarafının boyutuyla ilişkili olan inhibitör moleküllerinin çözünme enerjisini yükseltir. Sonuç olarak, hidrokarbon boyutu arttığında çözünürlük düşer ve adsorpsiyon süreci hızlanır(KM et al., 2024).

4.6 İnhibitörlerin elektrokimyasal reaksiyonu

Bazı inhibitörlerin metal yüzeyle elektrokimyasal indirgeme reaksiyonu sonucunda, inhibitör etkisi gösteren yeni bir molekül oluşur. Elektrokimyasal reaksiyonun ürünü ikincil inhibitör olarak adlandırılırken, metal yüzeye uygulanan inhibitör ana inhibitör olarak bilinir. Bu tür bir inhibitör mekanizmasıyla, inhibitörün etkinliği zamanla dalgalanabilir. İnhibitör etkinliği, birincil inhibitörün etkinliği ile ikincil inhibitörün etkinliğine bağlı olarak n artabilir veya azalabilir. Örneğin, sülfoksitler (RS—OR’) ikincil inhibitör olarak daha iyi işlev gören sülfitlere (S-2) indirgenebilir.

4.7 Difüzyon Duvarı:

Bu mekanizmada, korozyon inhibitörü metalin yüzeyinde bir bariyer oluşturarak iyonların veya moleküllerin metalin yüzeyine veya yüzeyinden hareket etmesini fiziksel olarak önler ve bu da korozyon oranını düşürür. Bu bariyer, anodik ve katodik olarak

meydana gelen reaksiyonları etkiler. Bu yöntem genellikle proteinlerde, polisakkaritlerde veya uzun hidrokarbon zincirlerine sahip bileşiklerde bulunanlar gibi büyük inhibitör yapılarında çalışır(Rani & Basu, 2012).

4.8 Elektrot süreçlerine katılım:

Metal yüzeyindeki atomlara sahip adsorbe edilmiş ara bileşikler bazen korozyon reaksiyonlarının sebebi olabilir. Bu ara maddelerin üretimi inhibitörler tarafından engellenebilir. Ancak, ara maddelerde inhibitörler varsa, elektrot süreçleri farklı kanallar üzerinden ilerleyebilir. Bu aşamalarda, inhibitörler bir katalizör görevi görür ve değişmez. Korozyon inhibitörleri ayrıca, katodik polarizasyon eğrilerinin Tafel eğimlerini yükselterek sürecin mekanizmasını değiştirerek hidrojenin metallerden salınma hızını yavaşlatabilir.

İnhibisyon mekanizması

Aşağıdaki denklemler inhibitörlerin metal yüzeyini nasıl kapladığını ve aşındırıcı maddelerin metallere nüfuz etmesini nasıl engellediğini göstermektedir.

Metaller için etkili korozyon inhibitörleri oluşturma amacıyla, bu mekanizmayı anlamak önemlidir.

$M + I_{inh} \leftrightarrow M_{(Iinh)ads}$

$M_{(Iinh)ads} \leftrightarrow M^{2+} + I_{inh} + ne$

$I_{inh} + H_2O_{ads} \leftrightarrow I_{inhads} + H_2O\ (aq)$

Burada M = Metal ve I_{inh} = İnhibitör.

İnhibitörlerin donör gruplarından (karbonil ve amin grupları) gelen yalnız elektron çifti ile metalin d-orbitalleri arasındaki donör-

alıcı etkileşimleri, inhibitörlerin yumuşak çelik üzerindeki kemisorpsiyonunu göstermektedir(KM et al., 2024).

İnhibitörlerin adsorpsiyonundan kaynaklanan serbest enerji daha büyük bir negatif değere sahipti. Bu, inhibitörlerin metal yüzeyindeki adsorpsiyon sürecinin kimyasal olarak olduğunu göstermektedir. Korozyonu engelleme süreci, inhibitörün metalin yüzeyine spesifik olarak adsorbe olma yeteneği nedeniyle su moleküllerinin yer değiştirmesiyle başlar. Polarizasyon sonuçları, çeşitli polarizasyon testleri için inhibitör konsantrasyonunu değiştirmenin βa ve βc'nin sayısal değerlerinde istatistiksel olarak anlamlı bir değişiklik üretmediğini göstermektedir. Bu durum, anodik ve katodik korozyon reaksiyonlarının inhibisyon mekanizmasından değişmeden kaldığını gösterir. İnhibitör molekülünün içerdiği konjuge π-elektronlarının, oksijenin, azotun ve diğer elektroaktif atomların negatif yüklü metal yüzeylerinde adsorpsiyonu aynı yolla olur.

İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi

İnhibitör etkinliği inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesidir. Değişik şekillerde ifade edilmesine rağmen en yaygın olan etkinlik ifadesi korozyon hızını yüzde azaltma miktarıdır. Bunun yanında korozyon hızının kaç kat azaldığı belirtilerek de etkinlik verilir. İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde esas olan korozyon hızının belirlenmesidir. İnhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızları yardımıyla aşağıdaki bağıntı kullanılarak yüzde inhibitör etkinliği elde edilir.

İnhibitör etkinliği genellikle inhibitör derişimi, sıcaklık, ortam ve malzemenin bileşimine bağlıdır.

$$\% \text{ İnhibitör etkinliği} = (I_0 - I_{inh})/I_0 \times 100 \qquad (1)$$

Bu bağıntıda I_0 ve I_{inh} sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızlarıdır.

Korozyon hızı ifade edilirken, birim zaman ve birim alandaki kütle kayıpları ya da özellikle çukur korozyonu için metalin delinme hızı verilir. Ancak, elektrokimyasal ölçümlerde korozyon hızı, akım yoğunluğu olarak verilmektedir. Faraday kanunlarına göre kütle kaybının akım yoğunluğu eşdeğeri hesaplanabildiğinden, korozyon hızı olarak akım yoğunluğu esas alınır.

Kaynaklar:

Achour, M., & Kolts, J. (2015). Corrosion Control by Inhibition Part I: Corrosion control by film forming inhibitors. In *NACE CORROSION* (p. NACE-2015). NACE.

Al-Sehaibani, H. (2000). Evaluation of extracts of henna leaves as environmentally friendly corrosion inhibitors for metals. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik: Materials Science and Engineering Technology*, 31(12), 1060–1063.

Alrefaee, S. H., Rhee, K. Y., Verma, C., Quraishi, M. A., & Ebenso, E. E. (2021). Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: Recent advancements. *Journal of Molecular Liquids*, 321, 114666.

Aslam, R., Mobin, M., Zehra, S., & Aslam, J. (2022). A comprehensive review of corrosion inhibitors employed to mitigate stainless steel corrosion in different environments. *Journal of Molecular Liquids*, 364, 119992.

BAKIRHAN, N. K., ASAN, A., COLAK, N., & SANLI, S. (2016). THE INHIBITION OF STEEL CORROSION IN ACIDIC SOLUTIONS BY A NEW SCHIFF BASE. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 61(3), 3066–3070. Retrieved 17 January 2022 from https://doi.org/10.4067/S0717-97072016000300012

Brycki, B. E., Kowalczyk, I. H., Szulc, A., Kaczerewska, O., & Pakiet, M. (2018). Organic corrosion inhibitors. *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*, 3, 33.

Chen, L., Lu, D., & Zhang, Y. (2022). Organic compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution: a comprehensive review. *Materials*, 15(6), 2023.

Chilukuri, A. (2012). *Corrosion inhibition by inorganic cationic inhibitors on the high strength alumunium alloy, 2024-T3*. The Ohio State University.

Frankel, G. S. (2016). Fundamentals of corrosion kinetics. *Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals*, 17–32.

Hasson, D., Shemer, H., & Sher, A. (2011). State of the art of friendly "green" scale control inhibitors: a review article. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(12), 7601–7607.

Haydarov, Q. (2024). CENTRAL ASIAN JOURNAL OF EDUCATION CORROSION INHIBITORS CLASSIFICATION . A REVIEW, 3(11), 122–130.

Hooshmand Zaferani, S., Sharifi, M., Zaarei, D., & Shishesaz, M. R. (2013). Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes - A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 652–657. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.019

Javadian, S., Yousefi, A., & Neshati, J. (2013). Synergistic effect of mixed cationic and anionic surfactants on the corrosion inhibitor behavior of mild steel in 3.5% NaCl. *Applied Surface Science*, 285, 674–681.

Kamaruzzaman, W. M. I. W. M., Nasir, N. A. M., Hamidi, N. A. S. M., Yusof, N., Shaifudin, M. S., Suhaimi, A. M. A. A. M., … Adnan, A. (2022). Frontiers in organic corrosion inhibitors for chloride and acidic media: A review. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 8(2), 37.

KM, S., Praveen, B. M., & Devendra, B. K. (2024). A review on corrosion inhibitors: Types, mechanisms, electrochemical analysis, corrosion rate and efficiency of corrosion inhibitors on mild steel in an acidic environment. *Results in Surfaces and Interfaces*, 16(May). Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100258

Kuznetsov, Y. I., & Redkina, G. V. (2022). Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media. *Coatings*, 12(2), 149.

Ma, I. A. W., Ammar, S., Kumar, S. S. A., Ramesh, K., & Ramesh, S. (2022). A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies. *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(1), 241–268. Retrieved from https://doi.org/10.1007/s11998-021-00547-0

Mahsoune, A., Sadik, K., Belghiti, M. E., Bahadur, I., & Aboulmouhajir, A. (2018). Toward a theoretical understanding of the corrosion inhibitive performance on iron surface by some macrocyclic polyether compounds containing 1, 3, 4-thiadiazole entity. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(9), 8396–8427.

Martin, R. L. (1997). Inhibition of vapor phase corrosion in gas pipelines. In *Nace Corrosion* (p. NACE-97337). NACE.

Marzorati, S., Verotta, L., & Trasatti, S. P. (2018). Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes. *Molecules*, 24(1), 48.

Murray, A., & Mora, R. G. (2014). Pipeline Integrity and Security.

Nmai, C. K. (2004). Multi-functional organic corrosion inhibitor. *Cement and Concrete Composites*, 26(3), 199–207.

Palanisamy, G. (2019). Corrosion inhibitors. *Corrosion Inhibitors*, 2019, 1–24.

Park, J., Park, M., Seo, H., Han, H. S., Lee, J. Y., Koo, D., … Kim, Y. C. (2018). A new corrosion-inhibiting strategy for biodegradable magnesium: reduced nicotinamide adenine dinucleotide (NADH). *Scientific Reports*, 8(1), 1–10. Retrieved from https://doi.org/10.1038/s41598-018-36240-3

Peter, A., Obot, I. B., & Sharma, S. K. (2015). Use of natural gums as green corrosion inhibitors: an overview. *International Journal of Industrial Chemistry*, 6, 153–164.

Rani, B. E. A., & Basu, B. B. J. (2012). Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview. *International Journal of Corrosion*, 2012(i). Retrieved from https://doi.org/10.1155/2012/380217

Saha, S. K., & Banerjee, P. (2018). Inhibition of metallic corrosion by N, O, S donor Schiff base molecules. In *Conceptual Density Functional Theory and Its Application in the Chemical Domain* (pp. 145–194). CRC Press.

Shaker, L. M., Al-Amiery, A. A., Al-Hamid, M. A. I., & Al-Azzawi, W. K. (2024). Understanding the mechanism of organic corrosion inhibitors through density functional theory. *KOM–Corrosion and Material Protection Journal*, 68(1), 9–21.

Sheokand, B., Pathak, S. R., Mandal, C. K., Gupta, D., Verma, D., Behera, K., … Trivedi, S. (2024). Green Corrosion Inhibition:

Theory and Practices. In *Phytochemistry in Corrosion Science* (pp. 1–19). CRC Press.

Singh, A., Lin, Y., Liu, W., Yu, S., Pan, J., Ren, C., & Kuanhai, D. (2014). Plant derived cationic dye as an effective corrosion inhibitor for 7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4276–4285. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.033

Strehblow, H. -H. (1984). Breakdown of passivity and localized corrosion: Theoretical concepts and fundamental experimental results. *Materials and Corrosion*, 35(10), 437–448. Retrieved from https://doi.org/10.1002/maco.19840351002

Subramanian, A., Natesan, M., Muralidharan, V. S., Balakrishnan, K., & Vasudevan, T. (2000). An overview: vapor phase corrosion inhibitors. *Corrosion*, 56(02).

Üneri, S. (1969). The Utility of Linear Polarization Method For The Determination of The Corrosion Rate. *Fen Fakültesi Tebliğler Dergisi*, 36–62.

Verma, C., Chauhan, D. S., Aslam, R., Banerjee, P., Aslam, J., Quadri, T. W., … Dubey, S. (2024). Principles and theories of green chemistry for corrosion science and engineering: design and application. *Green Chemistry*, 26(8), 4270–4357.

Yalçın, H., & Koç, T. (1998). *Mühendisler için korozyon*. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Kimya Mühendisleri Odası.

Yanhua, Z. H. U., Zhuang, J., Yongsheng, Y. U., & Xianguang, Z. (2013). Research on anti-corrosion property of rare earth inhibitor for X70 steel. *Journal of Rare Earths*, 31(7), 734–740.

Zehra, S., Mobin, M., & Aslam, R. (2022). Corrosion inhibitors: An introduction. In *Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors* (pp. 47–67). Elsevier.

Zhang, Q. H., Li, Y. Y., Lei, Y., Wang, X., Liu, H. F., & Zhang, G. A. (2022). Comparison of the synergistic inhibition mechanism of two eco-friendly amino acids combined corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil and gas production. *Applied Surface Science*, 583, 152559.

CHAPTER IV

Lignoselülozik Biyokütlenin Yardımcı Solvent Ön İşlemi Ve Katalitik Hidrotermal Reformlama İle Hidroliz Ürünlerinin Değerli Kimyasallara Dönüştürülmesi

Sanaz Samadi ZENOUZ[1]
Nihal CENGIZ[2]
Levent BALLICE[3]

1. Giriş

Yenilebilir enerji kaynaklarından önemli bir potansiyele sahip olan biyokütlenin kimyasal ve biyokimyasal yöntemler ile gaz yakıtlara, biyo-yağ ve değerli kimyasallara dönüşümü üzerine çok sayıda bilimsel çalışma yapılmaktadır. Bu değerli kimyasallara platform kimyasalları da denilmekte ve kimya sanayiinde birçok son ürünün üretiminde ham madde olarak kullanılabilmektedir. Bu kimyasalların geri kazanılması, saflaştırılması ve biyokütleden biyo-yağ üretimi, büyük ölçüde biyokütlenin önemli bir yapıtaşı olan

1* Y. Kimya Müh., Ege Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir/Türkiye, Orcid (0000-0002-1215-1485), sanazsamadi.kimya@gmail.com
2* Dr., Öğr. Üyesi, Ege Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir/Türkiye, Orcid (0000-0002-6572-7046.), nihal.cengiz@ege.edu.tr
3* Prof. Dr., Ege Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir/Türkiye, Orcid (0000-0002-3137-1352), levent.ballice@ege.edu.tr

selülozun dönüştürülmesine bağlıdır. Selüloz, birbirine 1,4 glikozidik ünite ile bağlı 10.000 tekrarlayıcı glikoz molekülünden oluşan, çok yüksek polimerizasyona sahip bir glikoz polimeridir. Biyokütle depolimerizasyonu, lignoselülozik yapıdaki güçlü moleküller arası ve moleküller içi hidrojen etkileşimleri nedeniyle bir kütle ve ısı transferi işlemidir ve lignoselülozik biyokütlenin ön işlemi, selüloz depolimerizasyonu için olası stratejilerden biri olarak bilinir (Malaspina & Faraudo, 2019).

Buhar patlaması, sıcak su uygulaması, seyreltilmiş asit, iyonik sıvılar ve yardımcı çözücü uygulaması dahil olmak üzere, lignoselülozik biyokütlenin ön işleme tabi tutulması için çok sayıda yöntem, bilimsel çalışmalarda kaydedilmiştir ve ön işlem etkileri, kullanılan yaklaşıma, kullanılan proses değişkenlerine ve kullanılan biyokütle türüne bağlı olarak farklılık gösterir. Çözücü kullanımı, selülozu depolimerize etmeyi mümkün kılar. Çözücünün polaritesi, dielektrik sabiti ve çözünürlük özelliklerinin tümü, verimini etkiler. Şüphesiz, yüksek polimer çözünürlüğü için en önemli etkenlerden biri çözünürlük parametresidir. Yüksek çözünme performansı elde etmek için, selüloz polimeri ve çözücünün özellikleri mümkün olduğunca yakın olmalıdır. Selülozun çözünmez doğası nedeniyle ham biyokütleyi şekere dönüştürme işlemi çok önemlidir, ancak zordur. Bir yardımcı çözücünün kullanılması, selülozun çözünmesini ve depolimerizasyonunu hızlandırabilir. Çalışma sıcaklığı, parçalanmış oligomerlerin moleküler ağırlığını etkiler.

Bu çalışmada, polimerin çözündürülmesinde yardımcı çözücü etkisi incelenmiştir. Çözünürlük parametresinin şekerleşme üzerindeki etkisi de ayrıca değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında polar protik ve polar aprotik çözücüler bir arada kullanılarak amfifilik özellikteki selülozik yapının şekere dönüşümünde güçlü ve zayıf hidrojen bağı oluşturma özelikleri temelinde şekerleşmeye olan etkilerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Polar protik çözücü sudur. Polar aprotik çözücü olarak aseton, asetonitril ve etil asetat seçilmiştir. Bu çözücülerin karışım halinde oluşturacakları çözünürlük parametresi selülozun çözünürlük parametresine yakın bir değer oluşturacağından çözündürme etkisinin güçlü olması ve

homopolimer olan selülozun şekere dönüşümünde güçlü ve zayıf hidrojen bağı etkileri de dikkate alındığında yapıya etki ederek selülozun çözünmesini hızlandıracağı ön görülmüştür.

Bunun yanı sıra suda %100 oranında çözünebilen aseton ve asetonitrilden farklı olarak sudaki çözünürlüğü düşük olan etil asetat kullanımıyla yardımcı solvent sisteminde adhezyon ve kohezyon kuvvetlerinin etkileri de değerlendirilecek olup, çözündürme işleminde şekerlerin organik çözücü ve sudaki farklı çözünme davranışları, su ile karışabilen solvent ve şekerlerin oluşturacağı çözelti, su ile karışmayan solvent ve şekerlerin oluşturacağı çözeltiler, ve buna bağlı olarak selüloz polimerinin şekerlere dönüşüm verimlerine etkileri kapsamlı olarak ele alınmıştır. Yüksek şeker veriminin elde edildiği koşullarda elde edilen çözelti-biyokütle karışımı yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında hidrotermal işleme tabi tutularak değerli gazların eldesi incelenmiştir.

2. Malzeme ve Yöntem

Badem kabuğu biyokütlesine ilişkin selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğini belirlemek için Van Soest (Van Soest & ark.) analizi gerçekleştirilmiştir. Tablo 1 ve 2'de badem kabuğunun elementel analizi ve yapı bileşenlerinin oranları görülmektedir.

Tablo 1: Badem Kabuğu elementel *analiz sonuçları*

Elementler (% Ağırlık)	**Yer Elması**
C	48.83
H	6.91
N	0.01
S	0.02
O	43.46
Nem	7.70
Kül	0.92

Tablo 2: Badem kabuğu bileşenleri

Bileşenler (kuru ve külsüz bazda, kütlece %)	
Ekstraktif maddeler	4.37
Lignin, %	28.80
Selüloz, %	43.06
Hemiselüloz, %	23.32

Deneysel çalışma basınç, sıcaklık kontrollü ve numune bağlantılarına sahip 50 mL kapasiteli kesikli otoklav reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. 3 eş reaktör ile aynı zamanda çalışma imkanına sahip olan çoklu reaktör deney sisteminin özellikleri şöyledir:

- 50 mL kapasiteli 316 paslanmaz çelik reaktör çıkarılabilen cam reaktör iç haznesine sahiptir.
- Reaktörler 150 bar basınca dayanıklıdır.
- Her reaktöre bir sıcaklık sensörü monte edilmiştir.
- Reaktörün sıcaklığını kontrol etmek için PID kontrol mekanizması bulunmaktadır.
- Reaksiyon ortamından sıvı numuneler alınabilmesine olanak sağlayan numune hattı bulunmaktadır.
- Reaksiyon sistemleri 250 °C'ye kadar sıcaklık toleransına sahiptir.
- Reaktörün karıştırılması için manyetik bar kullanılmaktadır, karıştırma hızları ayarlanabilir.
- Reaktörün iç basınçları manometre ile gösterilir.
- Reaktörlerde gaz tahliye vanaları bulunmaktadır.

Reaktörler ceketli ısıtıcı ile ısıtılmaktadır.

Şekil 1'de fotoğrafı görülen reaktör sisteminde gerçekleştirilen deneylerin prosedürü ise şöyledir:

Badem kabuğu ile çalışılacak olan çözgen otoklav reaktörlerine 2 g/18 mL oranı baz alınarak yerleştirildi. Sistem kapatıldı ve reaktör içindeki hava bir inert gaz akımı (N_2) ile dışarı atıldı. Vanalar kapatıldı ve inert gaz reaktör içinde tutuldu. Reaktörler daha sonra hızlı bir şekilde çalışma sıcaklığına (180 °C) ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 20-40 ve 60 dakika boyunca numuneler

alınarak analizleri gerçekleştirildi. Prosedürün sonunda, reaktörler hızla ortam sıcaklığına soğutuldu. Daha sonra, reaktör iç haznesi içinden çıkarılarak hem ana hem de ikincil tepkilerin gelişmesi engellendi. Çoklu reaksiyon sistemimizde, işlem sonrası cam hazne çelik gövdenin içinden dışarı çekilerek ve hızla soğutularak reaksiyon durdurulmuştur. Reaksiyonu tamamen inert bir ortamda, sistemdeki cam tüpte gerçekleştirebilmek çalışmaların güvenilirliğini arttıran önemli bir faktördü. Selüloz, bir glikoz polimeridir ve selülozun depolimerizasyonu, solvent kullanımıyla mümkündür. Araştırmamızda depolimerizasyonda yardımcı çözücü etkisini inceledik. Çözünürlük parametrelerinin sakkarifikasyonunu üzerindeki etkisi de araştırıldı. En doğru bulguları sağlamak için üç tekrarlı denemeler yapıldı. Reaktör cam bölmesindeki sıvı-katı ürün ayırma amacıyla filtre kâğıdı yardımıyla üzüldü. Sıvı üründe, şeker ve organik asit miktarını belirlemek için HPLC ile analiz edildi. Yıkama ve kurutma işleminden sonra katı kısmın analizleri FTIR cihazında gerçekleştirildi. Bu sonuçlara göre katı yapının FTIR analizinin spektrumlarındaki belirli bant aralıkları analiz edilerek yapısal değişiklikler belirlenmiştir. Ayrıca başlangıç katı madde miktarına ve işlem sonrası katı madde miktarına göre dönüşüm hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca beslemedeki karbon miktarı üzerinden oluşan şeker türleri, şeker dönüşüm oranı ve organik asit türleri yüzde dönüşüm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 1: Reaktör sistemi

2.1 Analitik Yöntemler

İlgili ekipmanlar kullanılarak farklı sıvı ve katı ürünler ölçülmüştür.

2.1.1 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Araştırmamızda, sıvı ürünlerde üretilen şekerlerin ve organik asitlerin miktarlarını ölçmek için Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisidir (HPLC) kullanılmıştır. Tablo ’te, şekerleri ve organik asitleri analiz etmek için kullanılan HPLC cihazının özelliklerinin yanı sıra kullanılan yöntem hakkında bilgi verilmiştir.

Tablo 3: HPLC özellikleri ve çalışma koşulları

Cihaz	HPLC-RI (Agilent 1200A)
Sütun	HPX-87H sütunu
Mobil faz	5 mM H_2SO_4
Akış hızı	0.6 mL/dakika
Dedektör	Kırılma indisi
Kolon Sıcaklığı	30°C
Dedektör Sıcaklığı	30°C
Enjekte Edilen Hacim	20 µL
Analiz Süresi	50 dakika

2.1.2 Toplam organik karbon (TOC)

Bir sıvı faz numunesindeki toplam organik karbon (TOC) miktarını hesaplamak için Şekil 2’te fotoğrafı verilen bir TOC analizörü kullanıldı (Shimadzu, Model: TOC-VCPH). Bu cihaz, TOC değerini toplam karbon (TC) ve inorganik karbon (IC) arasındaki farka göre hesaplar. Cihazda iki adet yanma tüpü kullanılmaktadır. Bunlar sırasıyla toplam karbon ve inorganik karbon içindir. Sıvı ürün, toplam karbon yanma tüpünde tri-kobalt tetraoksit ve platin bazlı katalizörler üzerinde hemen yakılır. Sıvı bir

ürün, platin bazlı katalizörler ve trikobalt tetraoksit yüzeyine uygulanan bir H_3PO_4 çözeltisi kullanılarak bir IC yanma tüpünde ıslak oksitlenir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta hava kullanılır. CO_2 ölçümü, yanma tüplerinde NDIR (Dağıtılmayan Kızılötesi) gaz sensörü ile gaz moleküllerinin kızılötesi ışınları emmesi özelliğini kullanarak gaz konsantrasyonunu hesaplar.. TOC cihazına ilişkin analitik koşullar Tablo 4'te gösterilmiştir.

Tablo 4: Shimadzu TOC VCPH analitik koşulları

Cihaz	TOC-VCPH.
Ölçülen öğeler	TC, IC, TOC
Operasyon yöntemi	PC kontrollü
Uygulanabilir örnekler	Sulu numune
Ölçüm aralığı (mg/L)	TC: 0 - 3500 / IC: 0 - 3500
Örnek enjeksiyon	Otomatik enjeksiyon
Otomatik seyreltme	Seyreltme faktörü 2 - 50

Şekil 2: TOC cihazı

2.1.3 Katı numune modülü (SSM)

Katı numunedeki (TOC) toplam organik karbonu ölçmek için Shimadzu TOC-SSM 5000A kullanıldı. Filtre kağıdı yardımıyla,

katı kalıntılar sulu çözeltiden ayrıldı. Bunu takiben katılar, 100 °C'de 24 saat boyunca fırında kurutuldu. Daha sonra TOC-SSM analizi kullanıldı. Sonuç olarak, başlangıç ve işlem sonrası katı madde miktarları kullanılarak sıvı ve katı bakiyeye dönüşüm hesaplamaları yapılmıştır.

2.1.4 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy- Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi)

Biyokütle numunesi için ana değerlendirme tekniği olarak FTIR analizi kullanıldı ve tüm bant aralığı spektral analizi yapıldı. Filtreleme, yıkama ve kurutma prosedürlerini takiben işlem sonrası katı kalıntıda Şekil 3'te görülen FTIR ile incelendi. Elde edilen FTIR spektrumları, belirli bant değerleri için lignin, selüloz ve hemiselüloz arasındaki kalitatif etkileşim açısından değerlendirildi.

Şekil 3: FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy- Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisi)

Proje kapsamındaki deneysel çalışmalar aşağıdaki gibi planlanmıştır.

Deney sistemine biyokütle: çözücü (2 g:18 mL) olacak şekilde beslendi. Sırasıyla çözücüler aşağıda belirtilen şekilde hazırlandı:

- **Badem kabuğu: Su**
- **Badem kabuğu: Su- Etil Asetat (1:1hacimsel oranda)**

- **Badem kabuğu: Su:-Aseton (1:1hacimsel oranda)**
- **Badem kabuğu: Su- Asetonitril (1:1 hacimsel oranda)**

ortamında 180 °C' de 20, 40 ve 60 dakika sürelerde denemeler gerçekleştirilmiştir.

3. Literatür Özeti

Literatürde selülozun moleküller arası etkileşimleri üzerine yapılan araştırmaya göre, çözünme mekanizmaları bildirilmiştir. Bu bağlamda selüloz, amfifilik bir malzemedir (Kalashnikova & ark., 2021). Aynı yapıda polar veya hidrofilik (suda çözünen) bir bölge ile polar olmayan veya hidrofobik (suda çözünmeyen) bir bölge vardır (Yi & ark., 2015). Selülozik yapı hem hidrofilik hem de hidrofobik özellikte olup glukoz polimeri olan selülozun çözünürlük parametresi suya oranla büyük farklılık göstermektedir. Selüloz için belirtilen çözünürlük parametresi 32 $MPa^{1/2}$ iken bu değer su için 47.9 $MPa^{1/2}$ olarak verilmektedir. Su güçlü hidrojen bağı oluşturan bir madde olmasına rağmen selüloz yapısındaki polar gruplarla etkileşip yüksek çözünme etkisi göstermesi beklenirken bu durum çözünürlük farkının yüksek olması yanı sıra selülozun yapısındaki hidroksil gruplarının yapı içinde gömülü halde bulunan ve kısmen hidrofobik özellik gösteren davranışından dolayı gerçekleşmemektedir.

Zhicheng Jiang ve çalışma arkadaşları, sodyum klorürün suda çeşitli ham biyokütle malzemelerinde selüloz çözünürlüğü ve depolimerizasyon üzerindeki etkisini inceledi. Bulgulara göre, yeşil bir NaCl-H_2O sistemi, işlenmemiş biyokütlenin, selülozun çözünürlüğünü ve depolimerizasyonunu önemli ölçüde artırdı. 220 °C'de NaCl'nin yokluğunda, selülozun büyük kısmı reaksiyon bakiyesinde hala mevcuttu. Ağırlıkça %20 NaCl eklenerek, selüloz dönüşümü dört farklı tür hammaddede büyük ölçüde artırıldı. Çeşitli sıcaklıklarda NaCl'nin selüloz dönüşümü üzerindeki etkisi incelenmiştir. Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları, daha fazla miktarda selüloz dönüşümünün görülmesine neden oldu. Sonuç olarak, 220 °C'de ağırlıkça %20 NaCl eklenmesi, selülozun dönüşümünü önemli ölçüde **%58,1**'den %99,0'a yükseltti. Daha düşük bir reaksiyon sıcaklığı olan 180°C'de ise sadece **%21,6**'dan

%27,5'e yükseldi. Ek olarak, NaCl konsantrasyonunun selüloz dönüşümü üzerindeki etkisi değerlendirildi. Makalede belirtildiği gibi, yalnızca az miktarda NaCl ekleyerek, dört temel malzeme kategorisinin her birinde selüloz dönüşümü çarpıcı biçimde arttı. NaCl içeriği ağırlıkça yüzde 10'a yükseltildiğinde, dut ağacındaki selüloz yüzde 76'ya kadar dönüştürülürken, tüylü selüloz, mısır sapı ve mısır koçanı kalıntısındaki selüloz neredeyse tamamen dönüştürülmüştür. Selüloz dönüşüm miktarı, daha fazla NaCl (ağırlıkça yüzde 20) eklendikten sonra önemli bir oranda yükselmedi. Bu çalışmada, NaCl-H_2O sisteminde işlemden sonra sıvı maddelerin moleküler ağırlığını belirlemek için ESI-MS ve jel geçirgenlik kromatografisi kullanıldı. Sonuçlar, çeşitli hammaddeler için NaCl'nin, moleküler ağırlıkları 200-400 arasında olan selülozun biyokütle içindeki oligomerlere depolimerizasyonunu, ayrıca çözünürlüğünü önemli ölçüde arttırdığını ve levulinik ve formik asitlere dönüşmek üzere hidroksimetilfurfuralın parçalanmasını arttırdığını gösterdi. FTIR spektroskopisi ise katı bakiyeleri ve hammaddelerin yapısını belirlemek için kullanıldı. Analiz sonuçları, Cl-'ün yaklaşık $\tilde{\nu}$=3200cm^{-1}'de bir FTIR bandına sahip olan moleküller arası hidrojen bağına ciddi şekilde zarar verdiğini göstermiştir. Bulgulara göre Cl-, glikoz biriminin uç-OH grubu ile 1:1 temelinde önemli ölçüde etkileşime girebildiğinden, moleküller arası ve moleküller içi hidrojen bağı daha hızlı parçalanmaktadır (Jiang & ark., 2015).

Jie Cai & Lina Zhang, LiOH ve ürenin yanı sıra NaOH ve ürenin su bazlı çözeltilerinde selülozun parçalanmasını inceledi. Selüloz numunesi olarak dört farklı tipte pamuk hamuru kullandılar. Bu araştırmada çözücülerin çözünme kapasitesini incelemek için %4,2 LiOH/**%1,12** üre, %7 NaOH/ %1,12 üre ve %9,8 KOH/ %1,12 üre, yani 0,175 mol alkali hidroksit/ 0,2 mol üre sulu çözeltileri kullanıldı. Deney aşaması boyunca, selüloz belirtilen süre boyunca karıştırılırken, 10°C'lik önceden soğutulmuş bir çözücü içinde çözüldü. Geri kazanılan selülozu ekstrakt edebilmek için, karışım daha sonra seyreltilmiş asetik asit çözeltisi ile çöktürüldü. 13CNMR, optik mikroskopi, geniş açılı X-ışını kırınımı (WAXD), FT-IR spektroskopisi, DSC ve viskozimetre kullanılarak selülozun

çözünme davranışı ve çözünürlüğü değerlendirildi. Çözme kapasitelerine göre sıraladığımızda, LiOH/üre, ardından NaOH/üre ve ardından KOH/üre sulu çözeltisi en yüksek çözünme gücüne sahipti. DSC ve 13C NMR'nin bulgularına göre, türevlendirmeyen çözücüler LiOH/üre ve NaOH/üre, selülozun molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını bozarak, selüloz moleküllerinin birbirine yaklaşmasını önleyerek, selülozun daha iyi dağılmasına neden oldu (Cai & Zhang, 2005).

Lignoselülozik biyokütlenin aseton ile ön işleme tabi tutulması ile ilgili çalışmalar literatürde incelenmiştir. Asetik asitinkine benzeyen 9.9 $cal^{1/2}$ $cm^{-3/2}$ çözünürlük parametresi (δ değeri) ile en çok tercih edilen ketondur. Biyokütlenin termo-kimyasal dönüşümünde her bir bileşeni verimli bir şekilde kullanmak amacıyla, Isao Hasegawa ve meslektaşları hemiselüloz, selüloz ve lignini biyokütleden ayırmak için ön işlem tekniklerini araştırdılar. Sırasıyla bir lignoselülozik besleme stok çözeltisi olarak palmiye kabuğu atıkları ve çözücü olarak su/aseton kullandılar. İlki iki aşamalı bir prosedür olan ve ikincisi sadece bir adım gerektiren iki farklı strateji kullandılar. Biyokütlenin hemiselüloz, lignin ve selüloz kısımları, 180 °C'de sıcak su ile muamele edildikten sonra kolayca ayrıldı. Ardından 230 °C'de 10 MPa'nın altında bir su/aseton akımı ile ekstraksiyon yapıldı. Sıcak su işleminin yardımıyla, biyokütlede bulunan hemiselüloz, sakkaritler olarak etkili bir şekilde geri kazanıldı, lignin ve selülozu ise katı halde kaldılar. Lignin, bir su/aseton çözücü kombinasyonu kullanılarak su/asetonda çözünen bileşikler halinde depolimerize edildi ve kalan selüloz kısmen kurutuldu. Diğer yaklaşım, bir kesikli reaktörün, 50/50 su ve aseton çözeltisini kullanarak biyokütlenin 200°C'ye doğrudan ısıtıldığı ve bakiye olarak sadece saf selüloz bıraktığı tek aşamalı bir prosedürdü (Hasegawa & ark., 2004).

Araştırmacılar Edgardo Araque & ark., Monteri çamından etanol üretmek için organosolv ön işlemini araştırdı. Odun talaşları (kuru ağırlık bazında) ve 50:50 (h/h) aseton:su kombinasyonu, sülfürik asit katalizörü ile (kütlece %0,9 katalizör/kuru odun, pH:2) ile beslenmiş bir reaktörde, organosolv ön-işlemi

gerçekleştirilmiştir. Reaktör içinde çözücü:odun talaşı oranı 7:1 (kütle/kütle) olarak alındı. Bu araştırmadaki deneysel parametreleri değerlendirmek için bir faktör analizi yapıldı ve daha sonra değerler enzimatik hidroliz yoluyla mümkün olan en yüksek verim için optimize edildi. Etkileri için sıcaklık (183-197 °C) ve reaksiyon süresi (4-46 dakika) aralığında çalışıldı. Test edilen çeşitli sıcaklıklarda, elde edilen basınçlar 2.00 ila 2.34 MP arasında değişmiştir. Biyoetanol sentezi için en yüksek verim, 195°C, 5 dakika ve pH 2.0'da organosolv ile ön işleme tabi tutulmuş bir hammadde için %99,5 üzerinde elde edilmiştir (36 g/L) (Araque & ark., 2008).

Lignoselülozik biyokütlenin parçalanmasına yönelik benzersiz bir yaklaşımla, Yi-Heng Percival Zhang & ark. tarafından, selülozun, hemiselülozun ve ligninin çeşitli çözücülerle, çözünürlük ve uçuculuk özellikleri dikkate alınarak araştırıldı. Lignoselülozik biyokütle besleme hammadesi olarak, kavak, çimen ve mısır biyokütlesi kullandılar. Selüloz, hemiselüloz ve lignini çözmek için prosedür, hafif reaksiyon koşulları altında (50°C ve atmosfer basıncı) çok uçucu bir organik çözücü olarak aseton, su ve uçucu olmayan selüloz çözücü olarak konsantre bir fosforik asit kullanmıştır. Sonuç olarak, selüloz konsantre fosforik asitte çözünür olmasına rağmen suda çözünmez bir yapıdadır ve bir aseton/su çözeltisi içinde yüksek çözünürlük nedeniyle, hemiselüloz selülozdan ayrılmıştır. Lignin organik çözücülerde çözünür, ancak sulu çözeltilerde çözünmez olduğundan, diğer ligno-selüloz bileşenlerinden izole edilebildi. En büyük enzimatik selüloz sindirilebilirliği, 15 selülaz filtre kâğıdı ünitesinin enzim yüklemelerinde ve glukanın gramı başına 60 IU beta-glukozidaz enzim yüklemelerinde %97 olarak bulundu. Hidroliz aşamasında meydana gelen fraksiyonaysan sırasındaki minimum şeker bozulmasında en iyi enzimatik selüloz sindirilebilirliğinin etkisi vardır (Zhang & ark., 2007).

Junnienkul & ark. pirinç samanının sakkarifikasyonunu incelediler. Yüzey Cevap Metodolojisine (RSM) dayalı olarak, iki farklı iyonik sıvı tipinde, (1-Etil-3-metil imidazolyum klorür ve 1-

Bütil-3-metil imidazolyum klorür (BMIM-Cl) (EMIM-Cl)) için farklı deneysel parametre ve koşullarda denemeler yapıldı ve ön işlem verimleri karşılaştırıldı. 139 °C'lik sıcaklık, 88 dakikalık reaksiyon süresi ve yüzde 5,2'lik katı beslemenin, BMIM-l iyonik sıvısı ile yapılan çalışmalar için en ideal koşullar olduğu bulundu. EMIM-Cl iyonik sıvısı ile yapılan çalışmalar için ise ideal koşulların 140°C sıcaklıkta, reaksiyon süresi 72 dakika ve katı beslemesinin yüzde 5 olduğu bulgusu elde edildi (Junnienkul & ark., 2018).

4. Bulgular ve Tartışma

Proje kapsamında su ve yardımcı solvent ile karışım hazırlanarak karışımların çözünürlük parametrelerinin, selülozun çözünürlük parametresine daha yakın bir değerde olması hedeflendmiştir. Aynı zamanda karışımdaki su ve yardımcı solvent farklı hidrojen bağı yapma potansiyeline sahip olduklarından dolayı selülozun hidrofilik ve hidrofobik bölgeleriyle daha güçlü etkileşmesi ve bu sayede selülozun şekerleşme verimini artırmada olumlu etki yaratması beklenmiştir. Bu amaçla orta derecede hidrojen bağı yapma özelliğine sahip etil asetat (Çözünürlük parametresi: 18.6 $MPa^{1/2}$), zayıf hidrojen bağ yapma özelliğine sahip asetonitril (Çözünürlük parametresi: 24.3 $MPa^{1/2}$) ve orta hidrojen bağ yapma özelliğine sahip aseton (Çözünürlük parametresi: 20.3 $MPa^{1/2}$) su ile ayrı ayrı çözücü karışımları oluşturulup solventin ortalama çözünürlük parametresi selülozun çözünürlük parametresine daha uygun hale getirilmiştir. Gerek orta gerekse zayıf hidrojen bağ yapma özelliğine sahip yardımcı solventler varlığında hem hidrofilik ve hidrofobik davranışa sahip olan selüloz yapısında -OH gruplarının bulunduğu (010) düzlemi ve gömülü -OH grupları ile (100) düzlemine sahip selüloz hidrofobik grupları için daha güçlü bir etkileşim gerçekleştirilecektir. Bunun sonucu olarak selüloz polimerinin çözündürülerek daha yüksek şeker verimi eldesi amaçlanmaktadır. Bu sayede selüloz yapısındaki suda çözünmeyi olumsuz etkileyen hidrofilik ve lipofilik etkileri azaltılmış olacak.

Su ve su-etil asetat, su-aseton, su-asetonitril karışımı gibi farklı çözücü ve yardımcı çözücüler (su, etil asetat, aseton ve asetonitril suda 1: 1 oranında) kullanılarak kimyasal ön işlemlerle

badem kabuğunun yapısındaki selülozun şekere hidrolizi ile ilgili elde edilen sonuçlar Tablo 5 ve Tablo 6'da verilmiştir. Farklı zamanlarda oluşan toplam şekerlerin ve organik asitlerin değişimini incelediğimizde en yüksek verimlerin su-etil asetat ve su-asetonitril yardımcı çözücüleri ile yapılan hidroliz denemelerinde elde edildiği görülmektedir. Organik asit bileşiklerinin HPLC analiz sonuçlarına göre etil asetat varlığında önemli miktarda asetik asit üretilmiştir. Su ve etil asetat ile yapılan çalışmalarda tüm zaman dilimlerinde düşük miktarda asetik asit elde edildiği görülmektedir.

Tablo 5: Su ve su-etil asetat yardımcı çözücüsü varlığında badem kabuklarının kimyasal ön-işleminde, 2 g katı / 18 mL çözücü ile 180 °C'de, farklı zamanlarda oluşan toplam şekerlerin ve organik asitlerin değişimi

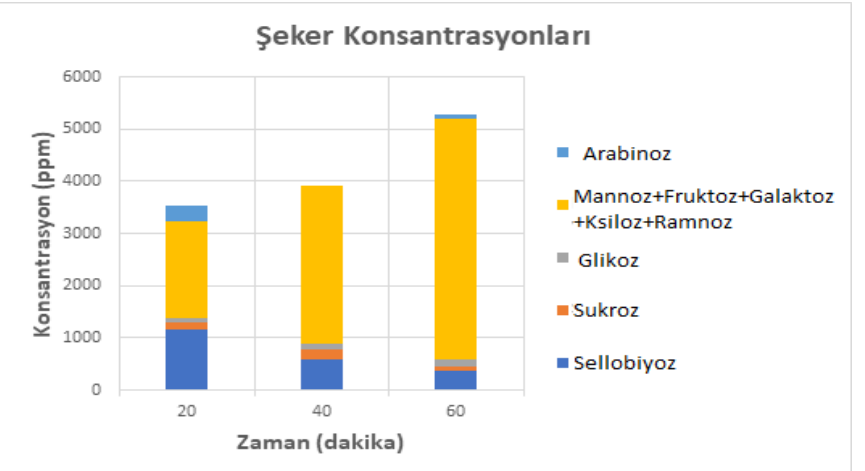
	Su			Su: Etil Asetat (1: 1 hacimsel oran)		
	20 dk.	**40 dk.**	**60 dk.**	**20 dk.**	**40 dk.**	**60 dk.**
Sellobioz	0.90	0.46	0.28	13.58	1.11	0.17
Sukrose	0.11	0.14	0.07	0.26	0.33	0.06
Glikoz	0.05	0.06	0.08	0.08	0.07	0.13
Mannos+FructoZ+ Galactoz+Ksiloz+ Ramnoz	1.37	2.24	3.41	2.17	3.68	2.27
Arabinoz	0.22	0	0.04	0.19	0.04	0.05
Toplam Şekerler, %	**2.7**	**2.9**	**3.9**	**16.2**	**5.2**	**2.7**
Formik Asit	0.53	0.24	0.42	0.09	0.15	0.23
Asetik Asit	2.53	2.94	3.24	21.03	22.76	30.92
Levulinik Asit	0	0	0	0	0	0
5-HMF	0	0	0	0	0	0
Toplam Organik Asitler, %	**3.12**	**3.18**	**3.66**	**21.13**	**22.91**	**31.16**
Karbon Sıvılaşma Verimi, % (KSV)	**5.8**	**6.1**	**7.6**	**37.4**	**28.2**	**33.9**

Tablo 6: Su-aseton ve su-asetonitril yardımcı çözücülerin varlığında badem kabuklarının kimyasal ön-işleminde, 2 g katı / 18 mL çözücü ile 180 °C'de, farklı zamanlarda oluşan toplam şekerlerin ve organik asitlerin değişimi

	Su:Aseton (1:1 hacimsel oran)			Su: Asetonitril (1: 1 hacimsel oran)		
	20 dk.	**40 dk.**	**60 dk.**	**20 dk.**	**40 dk.**	**60 dk.**
Sellobioz	2.7	8.3	8.4	16.4	16.5	16.0
Sukrose	0	0.11	0.18	0.11	0.09	0.12
Glikoz	0	0.04	0.03	0.04	0.04	0.06
Mannos+Fructo Z+Galactoz+Ksiloz+Ramnoz	0.16	0.92	1.19	0.25	0.28	1.10
Arabinoz	0.04	0.08	0.05	0.05	0.05	0.11
Toplam Şekerler, %	**2.8**	**9.4**	**9.8**	**16.8**	**16.9**	**17.4**
Formik Asit	0.09	0.05	0.12	0.09	0	0.16
Asetik Asit	0.51	0.86	1.12	21.0	4.15	0.19
Levulinik Asit	0	0	0	0	0	1.90
5-HMF	0	0	0	0	4.41	0.63
Toplam Organik Asitler, %	**0.6**	**0.9**	**1.2**	**8.5**	**2.9**	**2.6**
Karbon Sıvılaşma Verimi, % (KSV)	**3.50**	**10.4**	**11.1**	**37.4**	**25.4**	**19.82**

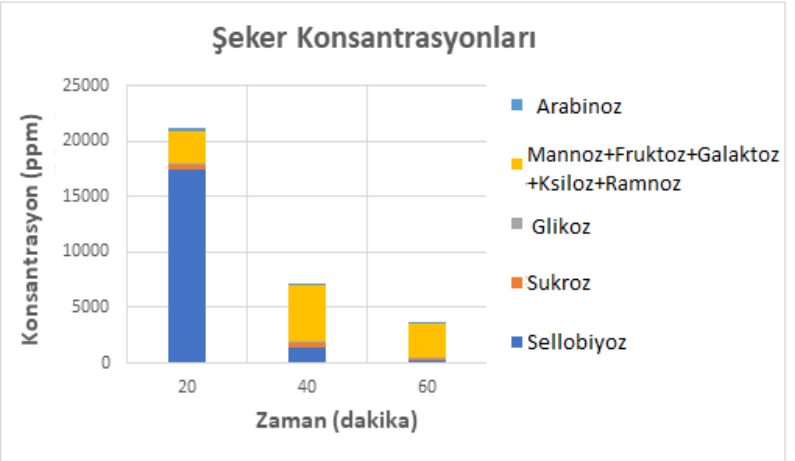
Şekil ’e göre, toplam şeker konsantrasyonları zamanla arttı ve selülozun çözündürülmesiyle üretilen şekerlerde sellobiyoz miktarı 20. dakikada en yüksek iken artan zamanın etkisiyle mannoz+fruktoz+galaktoz+ksiloz ve ramnozun HPLC’deki alıkonma sürelerinin aynı olması sebebiyle bu bileşiklerin toplamının önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Reaksiyon süresi 20 dk. için yaklaşık 1860 ppm; 40 dk. için 3041 ppm ve 60 dk. için 4627

ppm olarak ölçülmüştür. 20 zamanı için yaklaşık 3462 ppm, 40 zamanı için 10675 ppm ve 60 zamanı için 10823 ppm'dir.

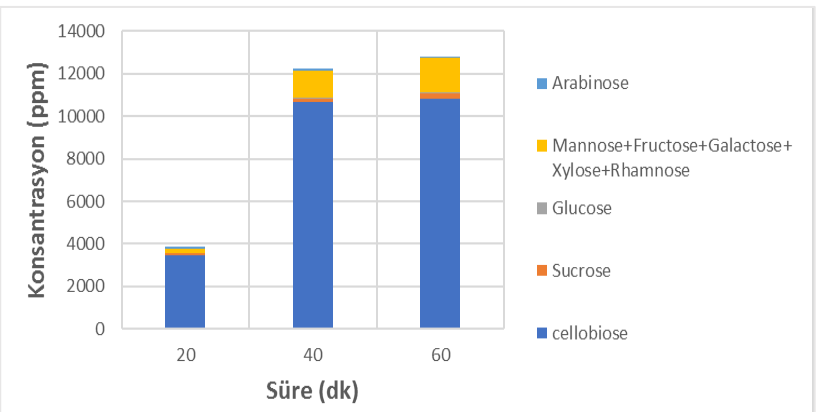


Şekil 4: Badem kabuklarının su varlığında ve 180 °C'de kimyasal ön işlemi sonucu üretilen farklı şekerlerin konsantrasyonunun zaman ile değişimi

Selülozun çözündürülmesi ve depolimerizasyonu ile üretilen toplam şekerler için en büyük verim değerine su için 60 dakikada ulaşılırken su-etil asetat çözücüsü varlığında ise zamanla azalma eğilimindeydi. Şekil 5'te ve Tablo 6'da görüldüğü üzere toplam şeker verimi etil asetat varlığında en düşük zaman aralığında (20. dakikada) %16,3 ile maksimuma ulaşmıştır ve su ile elde edilen en yüksek verim olan %3,9'un ise çok üzerindedir. Bu da çözücünün hidroliz ve parçalanmadaki önem ve etkisini göstermektedir. Çalışmanın bu kısmındaki reaksiyon koşullarında su ve etil asetat varlığında selülozun çözündürülmesi ve depolimerizasyonu işleminde levulinik asit ve 5 hidroksi metil furfural oluşumu gözlemlenmemiştir.



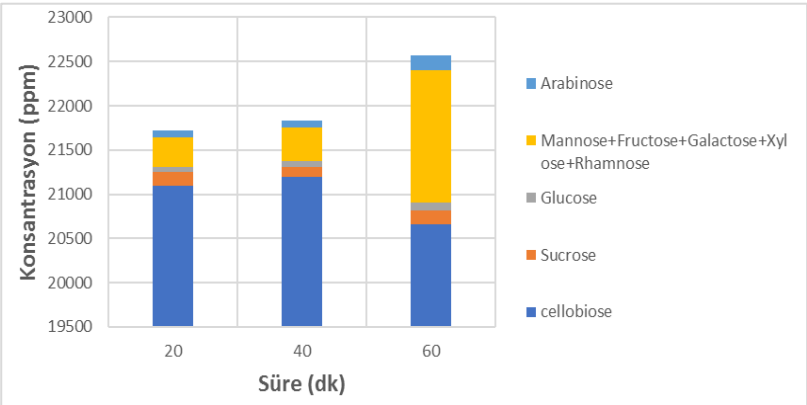
Şekil 5: Badem kabuklarının su: etil asetat varlığında ve 180 °C'de kimyasal ön işlemi sonucu üretilen farklı şekerlerin konsantrasyonunun zaman ile değişimi



Şekil 6: Badem kabuklarının (2g/ 18 mL çözücü) 180 °C'de ve üç farklı reaksiyon süresinde Su: Aseton (1:1) çözücüsü varlığında kimyasal ön işleme tabi tutulması dolayısıyla üretilen farklı şekerlerin konsantrasyonu

Şekil 6'daki bulgulara göre, su: aseton çözücüsü varlığında ve 180°C'lik sabit bir sıcaklıkta, üretilen farklı şekerlerin konsantrasyonunu (ppm) reaksiyon sürelerine (20, 40 ve 60 dakika) bağlı değişimler göstermektedir. Toplam şeker konsantrasyonları zamanla arttı. Her üç zaman için, selülozun su-aseton çözücüsü varlığında çözünmesiyle üretilen şekerlerin içerisinde, HPLC cihazında tayin edilen bileşiklerden biri olan selobiyoz, en yüksek konsantrasyona sahip şeker bileşiği olarak ölçülmüştür.

Selobiyoz miktarları; 20.dakika için yaklaşık 3462 ppm, 40.dakika için 10675 ppm ve 60.dakika için 10823 ppm'dir. 40. Elde edilen bulgulara göre, 40 ve 60. dakikalarda neredeyse aynı miktarda oluştuğu söylenebilir. Buna bağlı olarak, 40. dakikada reaksiyon ortamında maksimum seviyeye ulaştığı çıkarımı yapılabilir.



Şekil 7: Badem kabuklarının 180 °C'de ve üç farklı reaksiyon süresinde Su: Asetonitril çözücüsü varlığında kimyasal ön işleme tabi tutulması dolayısıyla üretilen farklı şekerlerin konsantrasyonu

Şekil 7, su: asetonitril çözücüsü varlığında ve 180°C'lik sabit bir sıcaklıkta, üretilen farklı şekerlerin konsantrasyonunu (ppm) reaksiyon sürelerine (20, 40 ve 60 dakika) bağlı değişimlerini göstermektedir. Grafikte görüldüğü gibi, zaman geçtikçe toplam şeker konsantrasyonları artmıştır. Her üç zaman için, selülozun su-asetonitril çözücüsü varlığında çözünmesiyle üretilen şekerlerin

içerisinde, HPLC cihazında tayin edilen bileşiklerden biri olan selobiyoz, su-aseton varlığında olduğu gibi, en yüksek konsantrasyona sahip şeker bileşiği olarak ölçülmüştür.

Selobiyoz miktarları; 20.dakika için yaklaşık 21100 ppm; 40.dakika için 21194 ppm'ye ve 60.dakika için 20660 ppm'ye olara bulunmuştur. Deneysel çalışmalardaki sonuçlar aracılığıyla 2 farklı solvent (su:aseton ve su:asetonitril) varlığında selülozun çözünme davranışını kıyasladığımızda, arada oldukça büyük farklar olduğu görülmektedir. Su-asetonitril ile şekerlere ayrışan selülozun neredeyse iki kat daha çok seker bileşiği oluşturduğu saptanmıştır.

Tablo 6: Su-aseton ve su-asetonitril yardımcı çözücülerin varlığında badem kabuklarının kimyasal ön-işleminde, 2 g katı / 18 mL çözücü ile 180 °C'de, farklı zamanlarda oluşan toplam şekerlerin ve organik asitlerin değişimi

'da, su-aseton ve su-asetonitril çözücüsü varlığında gerçekleştirilen denemelerde selülozun çözünmesi ile oluşan şeker bileşiklerinin verimleri ile organik asitlerin (formik asit, asetik asit, levulinik asit) ve 5-hidroksi metil furfuralın (5-HMF) verimleri sunulmuştur. Ayrıca, bu bileşikler baz alınarak Karbon bazında toplam sıvılaşma verimleri hesaplanmış ve çizelgede verilmiştir. Buna göre; şeker bileşiklerinin oluşumunda olduğu gibi organik asit ve 5-HMF verimleri için de yine su-asetonitril çözücüsünün daha etkin olduğu görülmektedir. Toplam organik asitlerin verimleri su-aseton varlığında oldukça düşüktür ve reaksiyon süresinin de etkili olmadığı görülmektedir. Su-asetonitril varlığındaki deneme sonuçlarına göre organik asit oluşumu reaksiyon süresinin en kısa olduğu (20 dk.) durumda az da olsa gözlemlenmiştir. Bu reaksiyon koşulunda organik asit bileşiklerinden asetik asit ve 5-HMF kayda değer miktarlarda oluşurken, reaksiyon süresi arttıkça her iki bileşiğe ait verimler sert bir şekilde düşmüştür.

Karbon sıvılaşma verimleri (KSV) açısında değerlendirildiğinde su-asetonitril varlığında ve reaksiyon süresinin en düşük olduğu koşulda en yüksek verime, 25.41%, ulaşılmıştır.

İki solventi karşılaştırdığımızda, su-asetonitril varlığında KSV 40 ve 60 dk. reaksiyon sürelerinde neredeyse su-aseton varlığında yapılan çalışmaya göre 2 kat yüksektir. Su-asetonitril özelinde KSV 20 dk.'da en yüksek olmakla birlikte, yine diğer reaksiyon sürelerinde (40 ve 60 dk.) hafifçe düşse de yaklaşık 20% gibi yüksek bir sevide kalmıştır. Tablodan görüldüğü üzere, KSV değerinin büyük oranını şekerli bileşikler oluşturmaktadır. Su-aseton varlığında ise KSV zamanla artmıştır. Verimleri çok düşük de olsa asetik asit ve formik asit oluşumu gözlemlenirken, levulinik asit ve 5-HMF oluşumu saptanmamıştır.

Selülozun çözünmesi ve depolimerizasyonu ile üretilen toplam şekerler için en yüksek verim değerine, su, su-aseton ve su-asetonitril kombinasyonu için 60. dakikada ulaşıldı. Sonuç olarak, şeker verimlerinin artan reaksiyon zamanıyla büyüme eğiliminde olduğu saptanmıştır. Bu çözücülerin aksine, su-etil asetat zamanla azalma eğilimindeydi. Su-etil asetat ve su-asetonitril varlığında daha hızlı bir çözünme gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

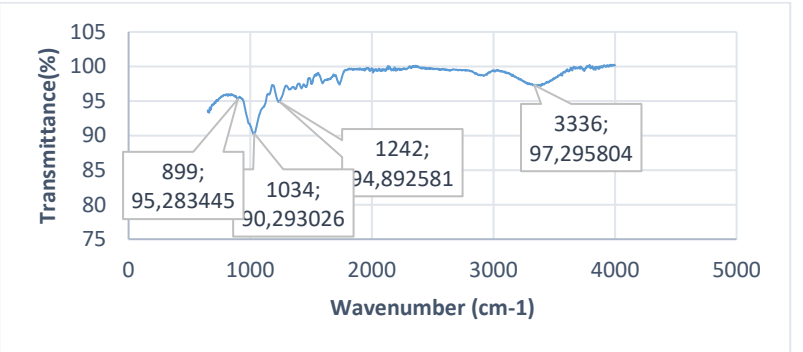
Bu işlemede üretilen toplam organik asitlerdeki en yüksek verim değeri, su, su-aseton ve su-etil asetat kombinasyonu için 60. dakikada elde edildi. Sonuç olarak, zamanla artma eğilimindeydiler. Reaksiyon ortamında çözücü olarak sadece su kullanıldığında ve su-aseton birlikte kullanıldığında verimler çok düşük ve zamandan neredeyse bağımsız iken, su-asetonitril varlığında hafifçe daha yüksek organik asit verimlerine ulaşılmakla bu solventlerin aksine birlikte zamanla düştüğü gözlemlendi.

Üretilen farklı organik asitlerin verimleri karşılaştırıldığında, solventler arasında her üç reaksiyon zamanı için de en yüksek ürün verimliliğine su: etil asetat varlığında ulaşılmıştır. Üretilen farklı şekerlerin verimlerini karşılaştırarak, su: asetonitrilin solventler arasında her üç zaman için de en yüksek ürün verimliliğini gösterdiği açıktır. Bu sonuçtan yola çıkarak hedeflenen ürüne göre çözücü seçimi yapmak gerektiğini görmekteyiz, şeker bileşikleri için su-asetonitrili tercih ederken organik asit üretimi amaçlandığı durumda ise su-etil asetat tercih edilmelidir.

Çözücü su: asetonitril olduğunda, toplam şekerlerin verimi 60. dakikada maksimum 17.44'e (%) ulaştı ve toplam organik asitlerin verimi, su: etil asetat varlığında 60. dakikada maksimum 31.16'a (%) ulaştı.

4.1 Badem Kabuğundaki Katı Kalıntıların FTIR Spektrumları

Aşağıdaki Şekil 8'de, hammaddemiz olan badem kabuğu için FTIR spektrumunu göstermektedir.



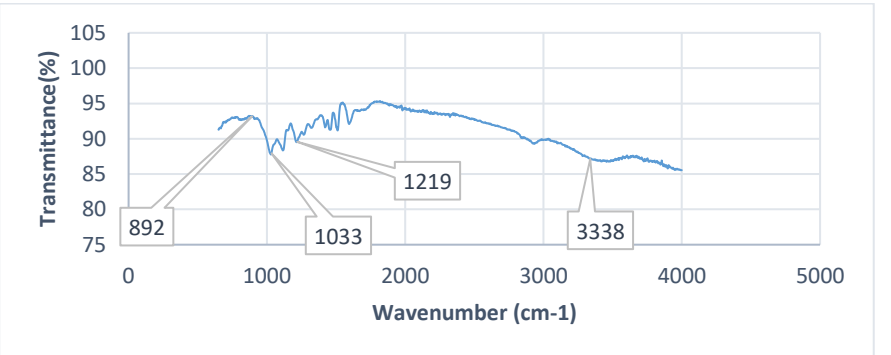
Şekil 8: Badem kabuklarının FTIR spektrumları

Badem kabuğunun ve deneyler sonucu elde edilen katı bakiyelerin uygun şekilde değerlendirmesi için numuneler FTIR spektroskopisi ile analiz edildi. Selüloz değerlerine dayalı olarak, selüloz ayrışması için ayırt edici dalga sayıları tespit edildi. Elde edilen FTIR spektrum değerlerinin yanı sıra, çözücü ve yardımcı çözücü sistemlerinin çözünme etkilerini açıklamak için her numune için tam FTIR bandı analizi yapıldı. Böylece selülozu dekompozisyonu sonrası yapısal değişikliklerin belirlenmesi amaçlandı.

Literatürde, selüloz absorpsiyon tepe noktaları ʊ=1374, 1328, 1163, 1056 ve 898 cm^{-1}'de elde edilmiştir. ʊ=898 cm^{-1}'deki bant ise selülozun kristal yapısını göstermektedir. Ek olarak, 3200-

3331 cm^{-1}'deki tepe noktası, selülozdaki moleküller arası ve moleküller arası hidrojen bağı titreşimlerini içerir.

4.2 Su-Etil Asetat ile Yapılan Ön İşlem Hidroliz Denemelerindeki Katı Kalıntılarının Farklı Zaman Aralıklarında FTIR Analiz Spektrumları

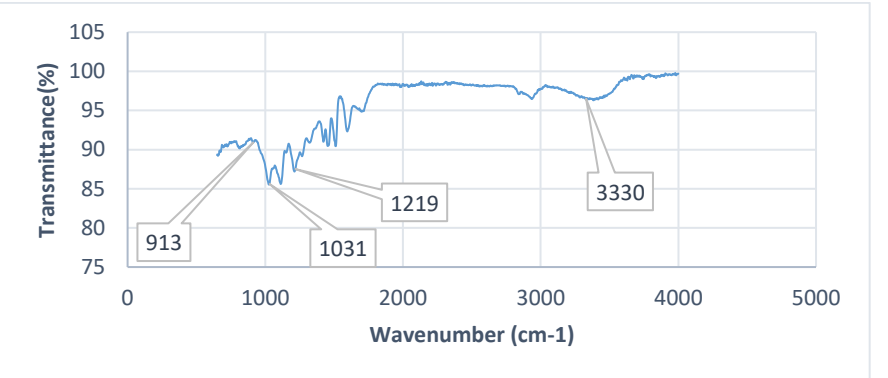


Şekil 9: Su:Etil Asetat varlığında 20. dakikada katı kalıntının FTIR spektrumları

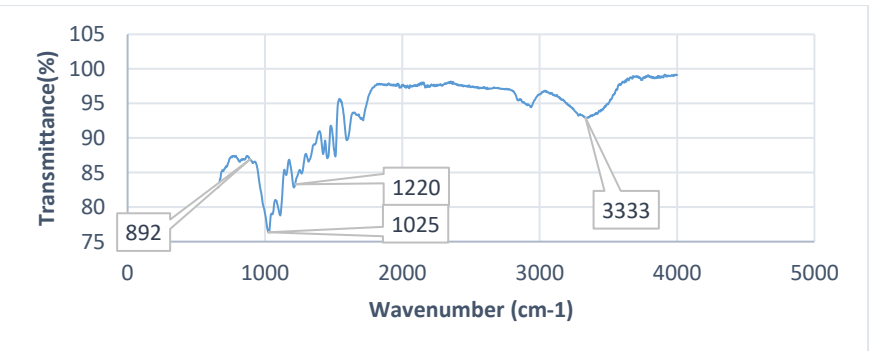
Şekil 9-11 sırasıyla 20, 40 ve 60 dakika olmak üzere üç farklı zamanda Su: Etil Asetat ile ön işleme tabi tutulmuş badem kabuklarının katı kalıntılarının FTIR spektrumlarını göstermektedir. Su ile ön işlem çalışmalarında olduğu gibi 60. Dakikada değişikliği en çok olduğu gözlemlenmiştir. Ham biyokütle badem kabuğu ile üç farklı zamanda alınan numunelerin FTIR spektrumlarını karşılaştırdığımızda, yirminci dakika için selülozun absorpsiyon zirvelerinin (1033 cm^{-1} ve 1219 cm^{-1}) aralığında olduğu sonucuna varıyoruz, (Kırkıncı dakika için 1031 cm^{-1} ve 1219 cm^{-1} ve altmışıncı dakika için (1025 cm^{-1} ve 220 cm^{-1}) her üç seferde de kademeli

olarak azaldı. Bu piklerin azalması, deneyin bu aşamasında badem kabuğundaki selülozun dönüştürüldüğünü göstermektedir.

Dönüştürüldüğünü göstermektedir. Selülozun kristal yapısını gösteren ʊ=889 cm-1 ve ʊ=913 cm-1'deki bant, zaman geçtikçe ortadan kaybolarak, kristalli selülozun da aynı şekilde dönüştüğü varsayımını desteklemektedir.



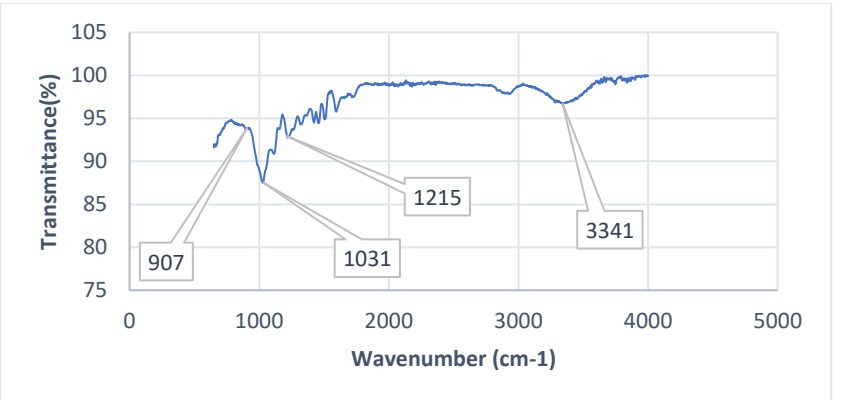
Şekil 20: Su:Etil Asetat varlığında 40. dakikada katı kalıntının FTIR spektrumları



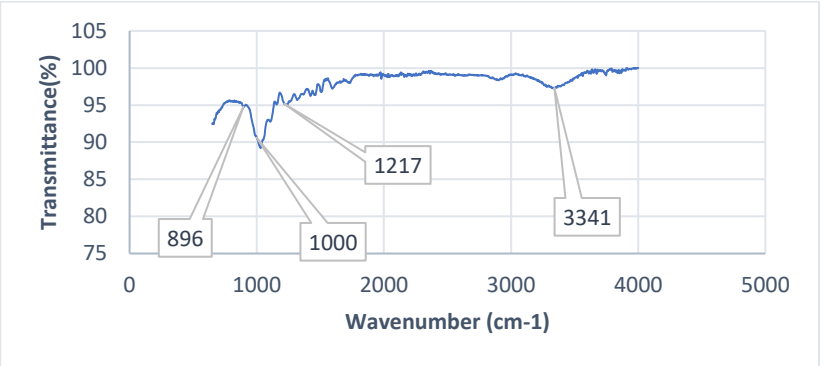
Şekil 31: Su:Etil Asetat varlığında 60. dakikada katı kalıntının FTIR spektrumları

Selülozdaki moleküller arası ve moleküller arası hidrojen bağı titreşimlerini temsil eden 3338 cm-1, 3330 cm-1 ve 3333 cm-1'deki bant, yirminci ve kırkıncı dakikalarda önemli ölçüde azalmıştır

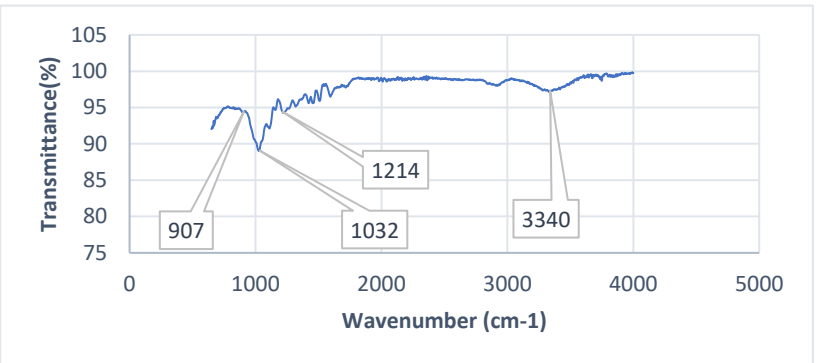
4.3 Su-Asetonitril ile Yapılan Ön İşlem Hidroliz Denemelerindeki Katı Kalıntılarının Farklı Zaman Aralıklarında FTIR Analiz Spektrumları



Şekil 12: Su: Asetonitril varlığında 20. dakikada katı kalıntının FTIR spektrumları



Şekil 13: Su: Asetonitril varlığında 40. dakikada katı kalıntının FTIR spektrumları



Şekil 14: Su: Asetonitril varlığında 60. dakikada katı kalıntının FTIR spektrumları

Şekil 12-14, sırasıyla 20, 40 ve 60 dakika olmak üzere üç farklı zamanda Su: Asetonitril ile ön işleme tabi tutulmuş badem kabuklarının katı kalıntılarının FTIR spektrumlarını göstermektedir.

Ham biyokütle badem kabuğu ile katı kalıntının her üç reaksiyon süresi içerisinde FTIR spektrumlarını karşılaştırarak, selülozun absorpsiyon piklerinin yirminci dakika için (1031 cm^{-1} ve

1215 cm^{-1}), kırkıncı dakikada (1000 cm^{-1} ve 1217 cm^{-1}) ve altmışıncı dakikada (1032 cm^{-1} ve 1214 cm^{-1}) aralığında olduğu sonucuna vardık. Bu piklerin azalması deneyin bu aşamasında badem kabuğundaki selülozun dönüşüme uğradığını göstermektedir.

Selülozun kristal yapısını gösteren ʊ=896 cm^{-1} ve ʊ=907 cm^{-1}'deki bandın zaman geçtikçe kaybolması, kristalin yapıdaki selülozun da benzer şekilde dönüştüğü varsayımını destekler. Selülozda moleküller arası ve moleküller arası hidrojen bağı titreşimlerini temsil eden 3341 cm^{-1} ve 3340 cm^{-1}'deki bant, zamanla azalmıştır.

Tüm sonuçları reaksiyon sürelerine göre özetleyen grafiklerden 20 dakika reaksiyon süresindeki şeker bileşikleri ve organik asit verimlerini Tablo 5 ve 6'da görmekteyiz. Bu sonuçlara göre 20. Dakikada su-etil asetat ve su:asetonitril varlığında çok benzer şeker bileşikleri verimleri elde edilmiş olup bileşik dağılımında küçük farklar gözlemlenmiştir. Su-etil asetat varlığında sellobioz ana ürün iken bir miktar mannoz+ksiloz+fruktoz+galaktoz+ramnoz karışımı da oluştuğu söylenebilir. Su-asetonitril varlığında ise neredeyse tüm şeker ürünü sellobiozdan oluşmuştur. Etil asetat varlığında asetik asit verimi %20 seviyelerinde elde edilmiş iken bu oran su-asetonitril ile %5'in altındadır. Etil-asetat yapısındaki asetatın dekompozisyonu sonucu diğer çözücülere göre organik asit veriminde özellikle de asetik asit oluşumunda çok belirgin bir fark vardır. 5-HMF oluşumu ise sadece su-asetonitril varlığında gözlemlenmiştir.

Reaksiyon süresi 40 dk. olduğu durumda su ve yardımcı çözücüler ile yapılan hidroliz çalışmalarını karşılaştırdığımızda, Şekil 27 ve 28'te gördüğümüz üzere su-asetonitril ile yine yüksek oranda (% 16.9) şeker ürünlerine hidroliz gerçekleşmiş iken su-etil asetat varlığında hiroliz ürün veriminin önemli ölçüde düştüğünü görmekteyiz. Su-aseton ile ise 20 dk. süreye kıyaslar daha yüksek

bir şekerli bileşik verimi elde edilmiştir. (%10 civarında). Organik asit verimlerini baktığımızda yine en yüksek verim etil asetat yardımcı çözücüsü ile ve asetik asit bileşiğine dönüşüm şeklinde gerçekleşmiştir (yaklaşık %23).

60 dk. reaksiyon süresi sonunda görüldüğü üzere **su-asetonitril** varlığında elde edilen yaklaşık % 17 şeker bileşikleri verimini %10 seviyelerindeki **su-aseton** çözücüsü ile yapılan denemeler izlemiştir. Buna göre; şeker bileşiklerinin oluşumunda **su-asetonitril** çözücüsünün her üç reaksiyon zamanı için de en etkin olduğu görülmektedir. Su-etil asetat çözücüsü ile gerçekleştirilen sakkarifikasyon denemelerinde reaksiyon zamanı ürün şeker bileşiklerinin toplam verimini neredeyse hiç etkilememiştir. Toplam organik asitlerin verimlerine baktığımızda, **su-etil asetat** varlığında neredeyse tümü asetik asit olmakla birlikte zamanla artan bir eğilimi olduğu görülmektedir. 20 dk. reaksiyon süresinde % 20 sevilerinde olan verim 60 dk. reaksiyon süresi ile % 30' aşmaktadır. Bu bilgilerin ışığında, ön işlem ile yardımcı çözücüler ile çözündürülmüş biyokütle çözeltisinin katalitik hidrotermal yöntemle değerli ürünlere dönüştürülmesi kapsamında deneysel plan oluşturulmuştur. Bu plana göre su-asetonitril ve su-etil asetat yardımcı çözücüleri ile yapılan denemelerde elde edilen ürünlerden en yüksek verime sahip olanlar (20, 40 ve 60 dk. ürünleri) HCl ve BSA katalizörü ile 200 °C reaksiyon sıcaklığında başta levulinik asit olmakla birlikte, yan ürünlere dönüşümü incelenmiştir. Badem kabuğunun ön işleme tabi tutulmadan HCl varlığında hidrotermal dekompozisyonu denemesi de yapılmıştır. Ürünlerin analizleri gerçekleştirilmiştir ve sonuçları Tablo 9 ve 10'da sunulmuştur.

4.4 Yardımcı çözücüler ile çözündürülmüş biyokütle çözeltisinin katalitik hidrotermal yöntemle dekompozisyonu

Çalışmanın bu aşamasında badem kabukları HCl varlığında 200°C'de kritik altı su ortamında otoklavda dekompozisyona tabi tutulmuştur. 60 dk. reaksiyon süresi sonunda elde edilen ürün verimleri Tablo 7 ve 8'de sunulmuştur. Sonuçlardan anlaşıldığı üzere, badem kabuklarının ön işlem yapılmadan direk asidik ortamda dekompozisyonu denemesinde oldukça düşük ürün

verimlerine ulaşılmıştır. Özellikle hidroliz ürünü şeker bileşiklerinin toplam verimi asetonitril yardımcı solventi ile yapılan hidroliz denemesinde %16,92 iken HCl ile ön işlemsiz denemede %5,7 seviyesinde kalmıştır. Organik asit verimlerine baktığımızda ise asidik katalizör etkisi ile %9,12 oranında iken asetonitril ile yapılan hidroliz sonucu %2,9 oranında kalmıştır. Toplam verim açısından bakıldığında ise %19,8 ile ön-işleme tabi tutulmayan deney ürününe göre %5'lik bir farka sahip olduğu görülmüştür. Çalışma kapsamında bir de yardımcı çözücüler ile çözündürülmüş biyokütle çözeltisinin katalitik hidrotermal yöntemle iki aşamalı dekompozisyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde HCl (hidroklorik asit) ve BSA (benzen sülfonik asit) katalizörleri denenmiştir. Tablo 7'de verildiği üzere HCl varlığında yapılan çalışma gösteriyor ki ön işleme tabi tutulan ve HCl ile oluşturulan asidik ortamda dekompozisyona uğrayan biyokütleden %45,69 gibi yüksek oranda şeker verimi %9 civarında organik asit ürün verimi elde edilmiştir. Bu sonuca göre iki aşamalı deneme ile badem kabuklarını hidroliz etmede oldukça başarılı olunmuştur. En uygun yöntem su-asetonitril yardımcı çözücüsü ile ön işleme tabi tutup asidik ortamda dekompozisyondur. BSA katalizörü ile yapılan denemede HCl kadar etkili sonuçlar elde edilemese de ön işlemde elde edilen ürün veriminden daha yüksek verime %28,8'e ulaşılmıştır. BSA katalizörü proje kapsamında olmayıp alternatif katalizör olarak denenmiştir. Ayrıca su-etil asetat yardımcı solventi ile yapılan hidroliz denemesinin ürünleri ile de asidik ortamda dekompozisyon denemeleri yapılmıştır. Tablo 8'de görüldüğü üzere neredeyse tamamı sellobiozdan oluşan hidroliz ürün verimi ön işlem ile elde edilene göre oldukça fazladır. Etil-asetat varlığında hidroliz ürünleri verimi %2.44 iken bu numunenin BSA ile asidik ortamda dekompozisyonu sonucu %44,69'a çıkmıştır. Ayrıca asetik asit verimi de BSA etkisiyle %7 kadar artarak toplam ürün verimi %82 seviyelerine çıkmıştır. Yine iki aşamalı hidroliz ve dekompozisyon yöntemi ile badem kabukların büyük oranda başarılı bir şekilde değerli bileşikler ve hidroliz ürünlerine dönüştürülmüştür.

Tablo 7: Asetonitril yardımcı solventi ile yapılan hidroliz denemesinin numunesinin HCl (hidroklorik asit) ve BSA (benzen sulfonik asit) katalizörleri ile dekomposiyon ürünleri ve badem kabuğunun HCl varlığında dekompozisyonu

	DN	**DN + HCl**	**DN +BSA**	**BK + HCl**
		Verim, %		
Cellobiose	16,45	30,05	0,00	0,22
Sucrose	0,09	0,00	28,47	0,00
Glucose	0,04	0,00	0,00	3,84
M+F+G+ X+R	0,28	0,00	0,15	1,39
Arabinose	0,06	15,64	0,18	0,26
Toplam	**16,92**	**45,69**	**28,80**	**5,70**
Formic Acid	0,16	7,16	4,23	2,36
Acetic Acid	0,20	1,84	0,57	6,66
Levulinic Acid	1,91	0,00	0,00	0,00
5HMF	0,64	0,00	0,00	0,10
Toplam	**2,90**	**9,00**	**4,79**	9,12
Toplam	**19,83**	**54,69**	**33,59**	**14.82**

DN: Deney numunesi, BK: Badem Kabuğu

Tablo 8: Etil asetat yardımcı solventi ile yapılan hidroliz denemesinin BSA (benzen sulfonik asit) katalizörü ile dekomposiyon ürünleri ve badem kabuğunun HCl varlığında yapılan dekompozisyon ürünleri

	Etil Asetat, 60 dk	Etil asetat + BSA	Badem Kabugu ve HCl
		Verim, %	
Cellobiose	0,14	43,78	0,22
Sucrose	0,08	0,00	0,00
Glucose	0,12	0,74	3,84
M+F+G+X+R	2,10	0,00	1,39
Arabinose	0,00	0,18	0,26
Toplam	2,44	44,69	5,70
Formic Acid	0,23	0,00	2,36
Acetic Acid	30,93	37,45	6,66
Levulinic Acid	0,00	0,00	0,00
5HMF	0,00	0,00	0,10
Toplam	31,16	37,45	9,12
Genel Toplam	33,60	82,14	14.82

4.5 Metanol Varlığında Yapılan Çalışmalar

Çalışmanın son aşamasında ise asetonitril ile elde edilen ürünlerin (20 ve 40 dk. reaksiyon sürelerindeki) metanol varlığında hidrotermal yöntemle gaz ürüne dönüşümünün sonuçları Tablo 9 ve 10'da verilmiştir. Otoklav reaktöre deney ürünü (5 mL) ve metanol (7 mL) beslenerek 450 °C'de 60 dk. reaksiyon süresinde denemeler gerçekleştirilmiştir. Gaz ürünün beslemedeki Carbon miktarına göre dönüşüm oranı hesaplanmıştır. Asetonitril-su yardımcı solventi ile 20 dk. ön işleme tabi tutulan numuneden % 24.25 gaz ürün verimi elde edilmiştir. Gaz ürün dağılıma bakacak olursak azotun karışımdan düşüldüğündeki hidrojen mol % 'si 20.83 ve metan mol %'si 44.85'dir. Bu sonuçlara göre ön işleme tabi tutulan deney ürününden yaklaşık % 65 civarında hidrojen ve metan gibi değerli gazlardan oluşan bir gaz karışımı elde etmek mümkün. Ayrıca asetonitril-su yardımcı solventi ile 40 dk. ön işleme tabi tutulan numuneden de % 28.28 oranında gaz verimi elde edilmiştir. Bu ürün dağılımına baktığımızda metan ve hidrojen mol %'leri sırasıyla , 42.23 ve 34.09'tür. 40. dk ön işlem ile elde edilen numuneden daha fazla gaz ürün elde edilmiş olup metan ve hidrojen açısından da daha zengindir. (toplam metan ve hidrojen mol % yaklaşık 76).

Tablo 91: Asetonitril yardımcı çözücüsü ile 20 dk. reaksiyon süresinde elde edilmiş ürün ile metanol varlığında 450 °C'de elde edilen gazlaşma ürünleri:

Bileşik	Mol % (Azotsuz)	m mol	mol /kg bio	mg C
Methan	**44,85**	23,16	1,54	277,91
Ethan	2,39	1,24	0,08	29,66
Etilen	0,17	0,09	0,01	2,11
Propan	0,66	0,34	0,02	12,22
Butan	0,10	0,05	0,00	2,55
CO_2	20,49	10,58	0,71	126,99
N_2	-	-	-	-

CO	10,50	5,42	0,36	65,05
H_2	**20,83**	10,76	0,72	-
Toplam	100,00	51,64		516,49
		% gaz dönüşümü 24,25		

Tablo 2: Asetonitril yardımcı çözücüsü ile 40 dk. reaksiyon süresinde elde edilmiş ürün ile metanol varlığında 450 °C'de elde edilen gazlaşma ürünleri:

Bileşik	**Mol % (Azotsuz)**	**m mol**	**mol /kg bio**	**mg C**
Methan	**42,2**	29,57	1,97	354,80
Ethan	2,36	1,65	0,11	39,60
Etilen	0,19	0,13	0,01	3,19
Propan	0,19	0,13	0,01	4,79
Butan	1,13	0,79	0,05	37,93
CO_2	11,65	8,16	0,54	97,90
N_2	-	-	-	-
CO	8,16	5,72	0,38	68,58
H_2	**34,1**	23,87	1,59	-
Toplam	100,00	70,02		606,79
		% gaz dönüşümü		28,28

5. Sonuç

Biyokütlenin temel yapı taşından biri olan selüloz, yeryüzünde en bol bulunan doğal bir polimerik maddedir ve temelde kâğıt imalatında hammadde olarak kullanılır. Selülozun çözülmesindeki zorluklar birçok kimyasal uygulamada kullanımını sınırlandırmaktadır. Selüloz suda çözünürlüğü olmayan ve çözündürme için organik çözücülerin veya inorganik asitlerin kullanılmasını gerektiren bir yapıdadır. Selüloz çözündürme stratejilerinin geliştirilmesine yönelik yeni teknikler, bu malzemenin platform kimyasallarının geri kazanımı için yeşil malzeme kaynağı olarak, kompozit için katkı maddesi, kaplamalar için kullanım vb. farklı uygulamalarda kullanımını yaygınlaştıracaktır.

Bu çalışma, su ve su-etil asetat, su-aseton, su-asetonitril karışımı gibi farklı çözücü ve yardımcı çözücü (su, etil asetat, aseton ve asetonitril suda 1: 1 oranında) kullanılarak kimyasal ön işlemlerle badem kabuğunun yapısındaki selülozun şekere hidrolizi incelenmiştir. Sıcaklık ve katı/çözücü oranı gibi reaksiyon koşulları sırasıyla 180 °C'de ve 2 g katı/18 mL çözücüde sabit tutuldu. Deneyler 20, 40 ve 60 dakika süreler için gerçekleştirilmiştir. Sulu ürünlerin kantitaif analizleri HPLC cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek hidroliz verimleri asetonitril ve etil asetat yardımcı çözücüleri ile elde edilmiştir. Badem kabuğu ile HCl katalizörü varlığında yapılan denemede ise daha düşük ürün verimleri elde edilmiş olup yardımcı çözücüler ile ön işlemenin ürün verimini arttığı belirlenmiştir. Yardımcı solvent ile yapılan denemede elde edilen numunenin metanol varlığında hidrotermal işleme tabi tutulan hidrojen ve metan açısından zengin bir gaz ürüne dönüştüğü gözlenmiştir. Lignin, hemiselüloz ve selülozun yapısal ayrışması kalitatif olarak Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak incelenmiştir.

Teşekkür

FGA-2021-23031 Numaralı Genel Araştırma projesi kapsamındaki çalışmaların gerçekleştirilmesi için finansal destek sağlayan Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimizi sunarız.

.

6. KAYNAKLAR

Malaspina, D. C., & Faraudo, J. (2019). Molecular insight into the wetting behavior and amphiphilic character of cellulose nanocrystals. Advances in Colloid and Interface Science, 267, 15-25.

Kalashnikova, I., Bizot, H., Cathala, B., & Capron, I. (2012). Modulation of cellulose nanocrystals amphiphilic properties to stabilize oil/water interface. Biomacromolecules, 13(1), 267-275.

Yi, Z.J., Li, J., He, T., 2015, Promoting Effect of Sodium Chloride on the Solubilization and Depolymerization of Cellulose from Raw Biomass Materials in Water. ChemSusChem, 8,1901–1907.

Cai, J., & Zhang, L. (2005). Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions. Macromolecular bioscience, 5(6), 539-548.

Jiang, Z., Yi, J., Li, J., He, T., & Hu, C. (2015). Promoting effect of sodium chloride on the solubilization and depolymerization of cellulose from raw biomass materials in water. ChemSusChem, 8(11), 1901-1907.

Hasegawa, I., Tabata, K., Okuma, O., & Mae, K. (2004). New Pretreatment Methods Combining a Hot Water Treatment and Water/Acetone Extraction for Thermo-Chemical Conversion of Biomass. Energy & fuels, 18(3), 755-760. doi:10.1021/ef030148e

Araque, E., Parra, C., Freer, J., Contreras, D., Rodríguez, J., Mendonça, R., & Baeza, J. (2008). Evaluation of organosolv pretreatment for the conversion of Pinus radiata D. Don to ethanol.

Enzyme and Microbial Technology, 43(2), 214-219. doi:https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.08.006

Zhang, Y. H. P., Ding, S. Y., Mielenz, J. R., Cui, J. B., Elander, R. T., Laser, M., . . . Lynd, L. R. (2007). Fractionating recalcitrant lignocellulose at modest reaction conditions. Biotechnology and bioengineering, 97(2), 214-223.

Junnienkul, N., Sriariyanun, M., Douzou, T., Yasurin, P., & Asavasanti, S. (2018). Optimization of alkyl imidazolium chloride pretreatment on rice straw biomass conversion. Applied Science and Engineering Progress, 11(3), 199-207.

Van Soest, P. J., Robertson, J. B. and Lewis, B. A. (1991). Symposium: Carbonhydrate methodology, metabolism and nutritional implications in dairy cattle. Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition. Journal of Dairy Science. 74, 10, 3583-3597**, J.** (2019).

BÖLÜM V

Nanopartiküllerin Çimento Performansına Etkileri

Sonnur GÖKÇE[1]
Ferda ESER[2]

Giriş

Son zamanlarda nanoteknoloji, nanometre cinsinden parçacıkların yeni potansiyel kullanımları nedeniyle bilimsel çalışmaların ilgi odağı olmuştur. Nano boyuttaki parçacıklar, aynı kimyasal bileşime sahip geleneksel tanecik boyutlu malzemelerden genellikle önemli ölçüde iyileştirilmiş özelliklerle sonuçlanmaktadır (Hazer & Kalayci, 2017; Kalayci, Duygulu & Hazer, 2013). Nanomalzemeler, parçacık boyutu 1-100 nm arasında olan malzemeleri ifade eder. Küçük boyutundan dolayı dört özel etkiye sahiptir: boyut etkisi, kuantum etkisi, yüzey etkisi ve arayüz etkisi (Esfahani & ark., 2016). Bu dört etki, nanomalzemelerin benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler göstermesini ve 21. yüzyılın "en umut

[1] Sonnur Gökçe, Amasya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Merkez, Amasya, Türkiye, Orcid: 0009-0005-5227-135X, sonnurgokce@hotmail.com
[2]Prof. Dr. Ferda Eser, Amasya Üniversitesi, Suluova Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Suluova, Amasya, Türkiye, Orcid: 0000-0003-1753-6349, ferda.eser@amasya.edu.tr

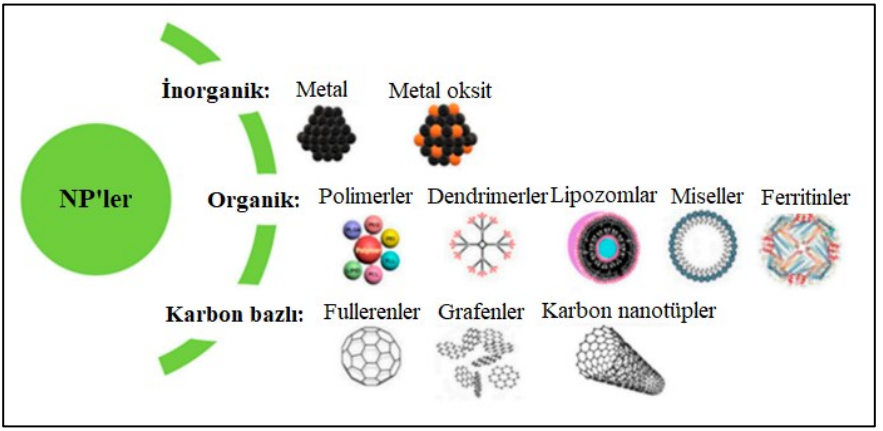
verici" malzemeleri olarak bilinen geleneksel malzemelerden farklı çekici özelliklere sahip olmasını sağlar.

Birçok araştırmacı, çimento bazlı yapı malzemeleri gibi geleneksel yapı malzemeleri endüstrisinde nanomalzemelerin kullanımlarını araştırmıştır (Meddah ve ark., 2020; Kiamahalleh & ark., 2020; Zhang & ark., 2020; Becerra & ark., 2021). Araştırma bulguları, betona uygun miktarda nanopartikül eklenmesinin puzolanik etkiyi artırabileceğini ve betonun hidratasyon ürünlerinin mikro yapısını iyileştirebileceğini, bu nedenle betonun basınç dayanımını ve dayanıklılığını arttırabileceğini göstermektedir. (Zapata & ark., 2013).

Bu bölümde, nanopartiküllerin sentezi ve çimentoya eklenmesi durumunda çimento performansına etkileri üzerinde durulmuştur.

Nanopartiküller

Nanopartiküllerin sınıflandırma şeması organik, inorganik ve karbon bazlı gibi kaynak türlerine göre Şekil 1'de verilmiştir. Bileşimlerine göre genel olarak organik karbon bazlı (örneğin polimerik) ve inorganik bileşik bazlı olmak üzere iki kategoride değerlendirilir. Dendrimer, ferritinler, lipozomlar, miseller ve polimerler dahil olmak üzere organik nanopartiküller (NP'ler) genellikle biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik değildir (Huseien, 2023). Buna karşılık, inorganik NP'ler esas olarak alüminyum (Al), altın (Au), kadmiyum Cd), kobalt (Co), bakır (Cu), demir (Fe), silisyum (Si) ve çinko (Zn) gibi metallerden ve ayrıca SiO_2, Fe_3O_4, ZnO_2, FeO_2 ve TiO_2 gibi çeşitli metal oksitlerden oluşur (Shah, Huseien & Kua, 2021).

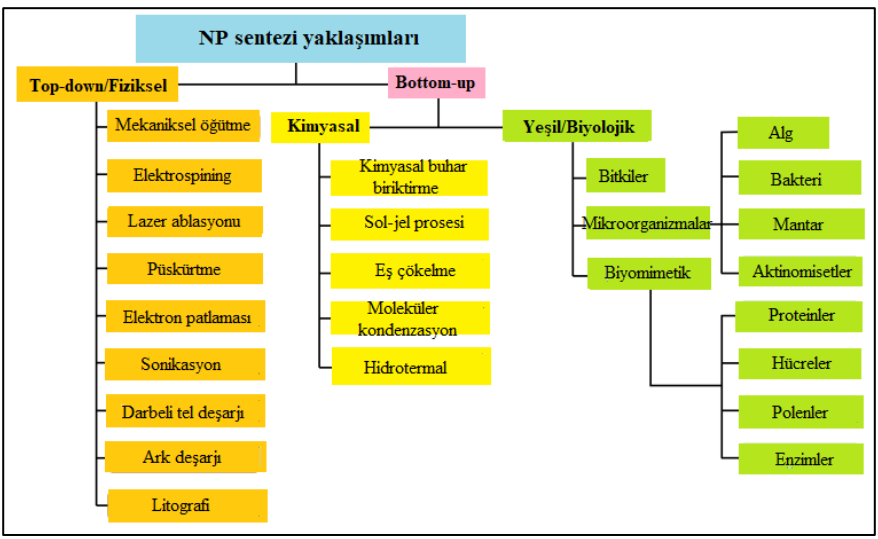


Şekil 1. NP'lerin kimyasal bileşime dayalı sınıflandırmaları (Shah & Huseien, 2020)

Çok sayıda çalışma, nanoteknoloji yaklaşımı kullanılarak elde edilen farklı ürünlerin, mevcut inşaat sektörlerinin uygulamalarını önemli ölçüde değiştirebilecek çeşitli ve benzersiz özelliklere sahip olduğunu ve bunun sonucunda gelişmiş planlama ve tasarım konseptlerinin ortaya çıktığını ortaya koymuştur (Pacheco-Torgal & Jalali, 2011). Yeşil bina teknolojisi üzerine yapılan farklı araştırmalar, Ag ve Cu NP içeren boyalar kullanıldığında üstün antimikrobiyal özelliklerin elde edilebileceğini bildirmiştir (Lin & Chen, 2017). Karbon nanotüp takviyeli plastiklerde, elektriksel, mekanik ve termal özelliklerin geliştiği gözlemlenmiştir (Zhang & ark., 2016). Nanokilin inşaat alanlarında önemli ölçüde daha düşük maliyetle yaygın olarak kullanılabileceği ve böylece inşaatta ekonomi ve sürdürülebilirliğin sağlanabileceği rapor edilmiştir. Betonlardaki nanoyapılı malzemelerle ilgili çoğu araştırma, erken mekanik mukavemetin ve genel hacim özelliklerinin önemli ölçüde iyileştirilebileceğini göstermiştir (Norhasri & ark., 2017).

Nanopartiküllerin Sentez Yöntemleri

Nanopartiküller, yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşım ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) yaklaşım olmak üzere iki yaklaşım kullanılarak sentezlenir. Nanopartikül sentezi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik (yeşil) sentez yöntemleri bulunmaktadır. Fiziksel yaklaşıma aynı zamanda yukarıdan aşağıya yaklaşım denirken, kimyasal ve biyolojik yaklaşımlara aşağıdan yukarıya yaklaşım denir. Tüm bu yaklaşımlar, benimsenen yöntemlerine göre çeşitli alt kategorilere ayrılır. Şekil 2'de, her yaklaşımda NP'leri sentezlemek için kullanılan yöntemler gösterilmiştir. Bu bölümde kimyasal sentez yöntemlerinden bahsedilecektir.



Şekil 2. Nanopartikül sentezinde kullanılan yaklaşımlar (Altammar, 2023)

1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Buhar fazı öncüllerini içeren bir kimyasal işlemle, CVD sırasında alt tabaka yüzeyinde ince bir kaplama oluşturulur. Ön maddeler yeterli uçuculuk, yüksek kimyasal saflık, güçlü

buharlaşma kararlılığı, ucuz maliyet, tehlikeli olmayan bir yapı ve uzun raf ömrü sergiliyorsa CVD için uygun kabul edilir. Bu yöntemin faydaları arasında sert, homojen ve güçlü olan çok saf nano parçacıklar üretmek yer alır (Ago, 2015). CVD, yüksek kaliteli nanomalzemeler oluşturmak için mükemmel bir yaklaşımdır. Ayrıca iki boyutlu nano parçacıklar oluşturmasıyla da bilinir (Baig, Kammakakam & Falath, 2021).

2. Sol-jel Prosesi

Sol-jel yöntemi adı verilen ıslak kimyasal yaklaşım, nanomalzeme oluşturmak için yaygın olarak kullanılır. Çözeltideki metal alkoksitler veya metal öncülleri yoğunlaştırılır, hidrolize edilir ve termal olarak ayrıştırılır. Sonuç, kararlı bir çözelti veya sol'dür. Jel, hidroliz veya yoğuşma sonucu daha fazla viskozite kazanır. Parçacık boyutu, öncül konsantrasyonu, sıcaklık ve pH seviyelerini ayarlayarak görülebilir. Çözücünün uzaklaştırılması, Ostwald olgunlaşmasının gerçekleşmesi ve olgunluk aşamasında fazın değişmesi birkaç gün sürebilir, bu da katı kütlenin büyümesini sağlamak için gereklidir. Nanopartiküller oluşturmak için, kararsız kimyasal bileşenler ayrılır. Üretilen malzeme çevre dostudur ve sol-jel tekniği sayesinde birçok ek faydaya sahiptir (Patil & ark., 2021). Üretilen malzemenin kalitesi, düşük işleme sıcaklığı ve yöntemin kompozitler ve karmaşık nanoyapılar üretmedeki kolaylığı sol-jel tekniğinin birçok avantajından sadece birkaçıdır (Parashar & ark., 2020).

3. Eş Çökelme

Bu bir çözücü yer değiştirme tekniğidir ve ıslak kimyasal bir işlemdir. Etanol, aseton, heksan ve çözücü olmayan polimerler çözücülere örnektir. Polimer fazları sentetik veya doğal olabilir. Polimer çözeltisinin karıştırılmasıyla, polimer çözücünün polimerin çözücü olmayan fazına hızlı difüzyonu gerçekleşir. İki fazdaki

arayüz gerilimi nano parçacıkların oluşumuyla sonuçlanır (Das & Srivasatava, 2016). Bu yöntemin temel faydalarından biri, basit bir işlemle yüksek miktarda suda çözünür nanopartikül üretme konusundaki doğal yeteneğidir (Patil & ark., 2021).

4. Moleküler Kondenzasyon

Metal NP'ler bu yöntem kullanılarak büyük miktarlarda üretilir. İnaktif gaz sıkıştırma yaklaşımı kullanılarak ince NP'ler üretmek yaygınlaşmıştır, bu da metalik bir kaynağın inert bir gazda kaybolmasına neden olarak NP'ler oluşturur. Ulaşılabilir bir sıcaklıkta, metaller tolere edilebilir bir hızda buharlaşır. Bakır metal nanopartikülleri, argon, helyum veya neon içeren bir kap içindeki bakır metalin buharlaştırılmasıyla oluşturulur. Atom, buharlaştıktan sonra inert bir gazla soğutularak enerjisini hızla kaybeder. Sıvı azot, gazları soğutmak için kullanılır ve 2–100 nm aralığında nanopartiküller oluşturur (Pérez-Tijerina & ark., 2008; Patil & ark., 2021).

5. Hidrotermal

Bu yöntemde, nanopartiküllerin üretimi için, hidrotermal sentez, ortam sıcaklığından aşırı yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir sıcaklık aralığını kullanır. Daha yüksek sıcaklık aralıklarında, hidrotermal sentezle üretilen nanomalzemeler kararsız hale gelebilir (Banarjee, Krishna & Das, 2008; Patil & ark., 2021).

Nanopartiküllerin Çimento Esaslı Malzemeler Üzerine Etkisi

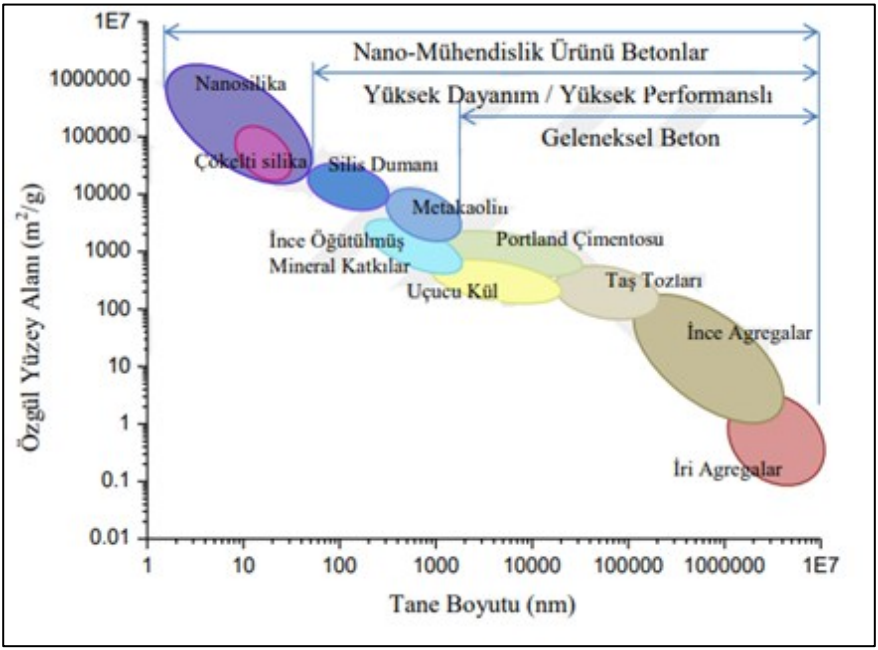
Kimya, tekstil, tıp, ilaç, elektronik ve inşaat gibi birçok alanda kullanılmaya başlayan nanopartiküller, nanoboyutta genel özelliklerinden farklı özellik taşıdıkları için bu alanda yapılan çalışmalar da giderek artmaktadır. Nanopartiküllerin kullanımıyla malzemelerin mukavemet ve dayanıklılık gibi özeliklerinin yanı sıra

basınç algılama (Li, Xiao & Ou, 2004) fotokatalitik (Lackhoff & ark., 2003) gibi yeni fonksiyonlar kazanması mümkün olmaktadır.

Nanopartiküller, çok yüksek özgül yüzey alanına sahiptir (Şekil 3). NP'lerin yüksek özgül yüzey alanına sahip olması muazzam kimyasal reaksiyonları da beraberinde getirmektedir.

Nanopartiküllerle yapılan çalışmaların büyük bir bölümünü nano-silika (nano SiO_2) (Jalal & ark., 2012) ve nano-titanyum oksit (nano TiO_2) (Jalal, Fathi & Farzad, 2013) kullanımı oluşturmaktadır. Bunun dışında nano-çinko (nano ZnO), nano-bakır (nano CuO), nano-alüminyum (nano Al_2O_3), nano-kil ve nano-demir (nano Fe_2O_3) kullanımına yönelik çalışmalar da mevcuttur (Durgun, 2017). Nano boyutta çimento üretimi ve nano bağlayıcıların üretimi ile ilgili yapılan çalışmalar oldukça az sayıdadır.

Nanopartiküller, çimento fazında, yüksek reaktiviteye sahip olması nedeni ile hidratasyonu artırıcı çekirdek görevi görürler. Bunun yanı sıra, arayüzü ve mikro yapıyı yoğunlaştırarak filler ve nano takviye edici malzeme görevi görerek poroziteyi azaltırlar. Nanopartikül kullanımındaki en önemli problemlerden biri çimento içinde etkin şekilde dağılımlarının zor olmasıdır. Özellikle yüksek oranda kullanıldığında NP'ler arasındaki çekme kuvvetinin büyük olması nedeniyle topaklanma problemi meydana gelmektedir. Bu durumda, reaksiyona girmeyen topaklar betonda gerilme yığılmalarına neden olarak nano yapının üstün özelliklerinden faydalanmayı engeller (Sanchez & Sobolev, 2010).



Şekil 3. Beton malzemelerinin tane boyutu – özgül yüzey alanı ilişkisi (Sobolev & Ferrada-Gutierrez, 2005)

Nano silika ile yapılan çalışmalar, nano silikanın beton kıvamına önemli derecede etki ederek beton dayanımını arttırdığı, su geçirme direncini iyileştirdiğini göstermiştir (Sobolev & ark., 2009).

Nano-TiO_2 ile yapılan çalışmalarda, nano-TiO_2 içeren betonların aldehit, klorofenol ve karbon monoksit gibi endüstriyel kirleticilerin bozunmasında rol oynayan fotokatalitik reaksiyonları tetikleyerek betonun kendi kendini temizlemesinde ve çevrenin daha temiz olmasında önemli rol oynadığı belirlenmiştir (Vallee & ark., 2004).

Nanomalzemelerin yüksek özgül yüzey alanı, mekanik mukavemeti ve kimyasal reaktifliği onları petrol ve gaz endüstrisinde kuyu çimentolaması da dahil olmak üzere birçok

endüstriyel uygulama için mükemmel bir uyum haline getirir (Khan, Saeed & Khan, 2019).

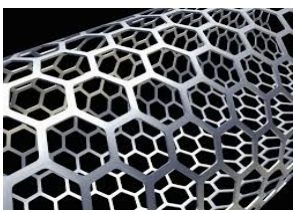
Çimento karışımının tasarlanması, sıcaklık ve operasyonel gereksinimlere göre çimento, su ve çeşitli katkı maddelerinin türünün ve miktarının belirlenmesini içerir. Katkı maddeleri, kırılganlık, düşük çekme dayanımı ve toplu büzülme gibi geleneksel çimento bazlı malzemelerle ilişkili sorunların üstesinden gelmek için önemlidir. Çimento hidratasyonu sırasında ortaya çıkabilecek bir diğer sorun ise, çimento hidratasyonundan kaynaklanan ürünlerin (C-S-H, yani kalsiyum silikat hidrat) reaktanlardan daha küçük hacim kaplaması nedeniyle çimento kılıfında gözeneklerin oluşmasıdır. Bu nedenle birçok araştırmacı, çimento karışımına NP'ler ekleyerek çimento sorunlarını çözmeye çalışmışlardır. Bu nanomalzeme katkı maddeleri çimento malzemesinin çekirdeklenmesini ve kristalleşmesini etkileyebilir veya sadece çimento matrisi içindeki gözenekleri doldurabilir, çekirdeklenmesini veya büyümesini engellemez (Jafariesfad & ark., 2017).

Çimento karışımına NP'lerin eklenmesinin kürlenmiş çimento hamurunun mekanik özelliklerini geliştirdiği tespit edilmiştir. Örneğin, nano-SiO_2, düşük erken basınç dayanımına sahip olduğu bilinen yüksek hacimli uçucu kül (HVFA) betonunun gözenekliliğini azaltarak 3 günlük basınç dayanımında %80'lik bir artışa neden olmuştur (Li, 2004). Nano-ZrO_2'nin, gözenek doldurma ve köprüleme yoluyla, çimentonun basınç dayanımını ve mikro yapısını iyileştirerek geçirgenliğini ve gözenekliliğini azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca, nano-Al_2O_3 ilavesinin basınç dayanımını etkilemeden çimento harcının elastikiyet modülünü arttırdığı tespit edilmiştir (Li & ark., 2006). Karbon nanofiberlerin (CNF'ler) ve nanotüplerin (CNT'ler) çimento kılıfının çekme mukavemetini artırdığı bulunmuştur. Başka bir çalışmada, Nano-$CaCO_3$'ın, trikalsiyum silikatların (C_3S) hidrasyonu için indüksiyon periyodunu

kısalttığı ve sertleştirilmiş özellik, darbe direnci, eğilme mukavemeti, sıvı suya düşük geçirgenlik ve ses emilimi gibi çeşitli mekanik özelliklerde iyileşmeye yol açtığı tespit edilmiştir (Mehairi & Husein, 2020). Bu nedenle, nanomalzemeler kullanılarak çimentolu malzeme yapısının manipülasyonu, kürlenmiş çimentonun mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve çimento üretiminin çevresel etkisinin azaltılması açısından önemli bir avantaj sunar.

Nanomalzemelerin beton ve çimentoda kullanılması ile ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Nanomalzemelerin beton ve çimentoda kullanımları

Nanomalzeme	**Temel Malzeme/Sonuç**
Karbon nanotüp 	Beton ve çimento Mekanik güç ve dayanıklılık iyileştirmeleri (Lu & ark., 2010)
Silisyum dioksit (SiO_2)	Beton ve çimento Mekanik güç ve dayanıklılık iyileştirmeleri (Jalal & ark., 2012; Sadrmomtazi & Barzegar, 2010; Quercia, Hüsken & Brouwers, 2012)

Titanyum dioksit (TiO_2)	Beton ve çimento Kendi kendini temizleme, hızlı nemlendirme ve mekanik mukavemet artışı (Vallee & ark., 2004)
Krom oksit (Cr_2O_3)	Beton ve çimento Mekanik güç iyileştirmesi (Kumar & ark., 2014; Senff & ark., 2012)
Çinko dioksit (ZnO_2)	Beton ve çimento Mekanik güç iyileştirmesi (Sanchez & Sobolev, 2010; Shah & ark., 2009)
Zirkonyum dioksit (ZrO_2)	Beton ve çimento Mekanik güç iyileştirmesi (Senff & ark., 2012)

Aluminyum oksit (Al_2O_3)	Beton ve çimento Mekanik güç artışı (Li & ark., 2006)
Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$)	Beton ve çimento Mekanik güç artışı Sanchez & Sobolev, 2010; Shah & ark., 2009)
Demir (III) oksit (Fe_2O_3)	Çimento ve beton/çelik Mekanik güç ve dayanıklılık iyileştirmeleri Sanchez & Sobolev, 2010; Gopalakrishnan & ark., 2011)

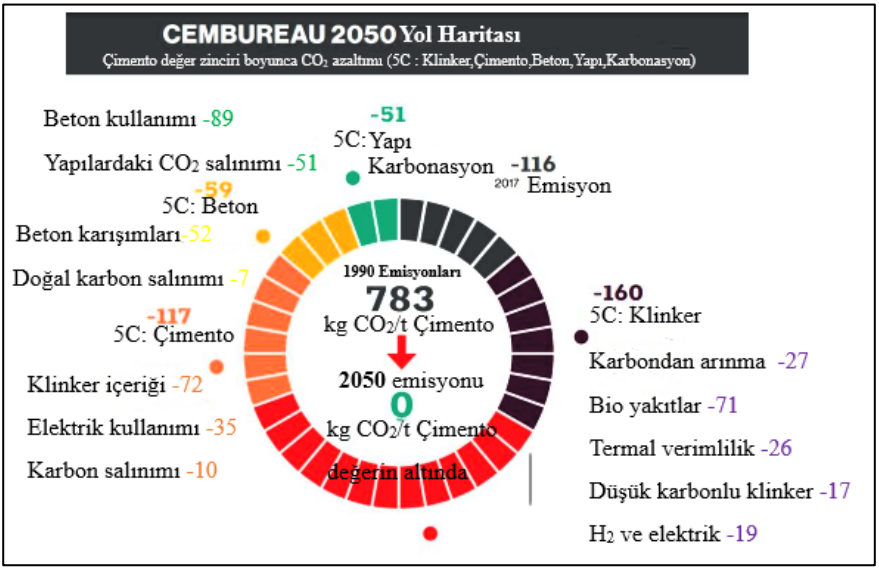
Nano Çimento Üretimi

Yapılan çalışmalar, çimento karışımlarına nanopartiküllerin eklenmesinin yüzey alanlarının oldukça küçük olması nedeniyle çimento tanecikleri arasında dağılıp birim hacmi olabildiğince doldurarak betona çeşitli özellik ve performans üstünlüğü kazandırdığını kanıtlamıştır. Yapılan bütün bu çalışmalar üstün özellikte beton üretiminin aslında nano boyutlardaki malzemelerden

kaynaklandığını göstermektedir. Fakat bu çalışmalarda nano boyutta çimento üretimi ya da nano bağlayıcı üretimi konularına değinilmemiştir. Günümüzde nanopartiküller sadece çimento karışımına sonradan eklenen materyaller olmaktan çıkmıştır. Fakat çimento sektöründe bu konu ile yapılan çalışmalar oldukça az sayıdadır.

Çağımızın en önemli konularından biri olan karbon emisyonlarının azaltılması ve sürdürülebilirlik çalışmaları kapsamında bu konunun ele alınması oldukça önemlidir. Çimento endüstrisi CO_2 yayıcılarının başında gelmektedir.Özellikle klinker öğütülmesinde harcanan enerjiler oldukça fazladır. Nano çimento üretimi hem bu enerjilerin azaltılması hem de aynı enerji miktarıyla daha fazla çimento üretimini mümkün kılmaktadır.

Dünyadaki karbon emisyonlarının %8'inin çimento üretiminden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu emisyonların %90'ı da klinker üretiminden kaynaklanmaktadır. Avrupa Çimento Birliği (CEMBUREAU) tarafından 1990 yılından bu yana CO_2 emisyonlarının azaltılması yönünde çalışmalar yapmaktadır. Bu kapsamda 2013 yılında 2050 yılında CO_2 emisyonlarının azaltılmasına yönelik hedeflerini yayınlamıştır (Şekil 4).



Şekil 4. 2050 yılında CO_2 emisyonlarının azaltılmasına yönelik hedefler (Tübitak, 2023)

Klinker, kırılmış kireçtaşı ve diğer malzemelerin (kil ve kum) karışımının döner fırında 1450 °C'ye kadar ısıtılmasıyla üretilir. Klinker daha sonra ince toz haline gelinceye kadar öğütülür ve çimento yapmak için alçı ve diğer bileşenlerle karıştırılır. Döner fırın, hammaddelerin ısıtıldığı ve kalsinasyon adı verilen kimyasal bir reaksiyon yoluyla kireçtaşının karbondan arındırılmasının gerçekleştiği üretim sürecinin kalbidir. Çimento üretim emisyonlarının (süreç emisyonları) %60-65'ine neden olan bu kimyasal işlemdir. Klinker üretimi emisyonların büyük kısmını temsil ettiğinden, bu alanın daha derin CO_2 emisyon azaltımları için en fazla fırsatı sunan alan olduğu açıktır. Avrupa Çimento Birliği (CEMBUREAU) çimentodaki klinker oranını 2030 yılında %77-%74'e, 2050 yılında %65'e düşürmeyi hedeflediğini açıklamıştır (Tübitak, 2023). Tüm bunlar değerlendirildiğinde hem nano çimento üretimi hem de klinker üretimi esnasında meydana gelen

emisyonların azaltılmasına katkı sağlayacak ‘Öğütme Yardımcıları’ göze çarpmaktadır.

Öğütme yardımcıları kullanarak, belirli bir kalite standardına ulaşmak için gereken enerji miktarı azaltılabilir. Ürün kalitesi, öğütmenin amacına göre değişiklik gösterir ve bu da ürünün inceliği, yüzey alanı veya serbestleşme derecesi gibi faktörlerle ilişkilidir. Bu bağlamda, öğütme yardımcıları, işlemin verimliliğini artırarak ya daha ince ürünlerin aynı miktarda elde edilmesini ya da belirli bir incelikte daha fazla ürün üretilmesine olanak tanır. Eğer öğütme yardımcıları serbestleşmeyi daha düşük enerjiyle gerçekleştiriyorsa, bu durum da öğütme verimliliğinin artmasına katkı sağlayacaktır. Başka bir deyişle, öğütme yardımcılarının kullanılmasıyla birlikte istenen ürün kalitesine ulaşmak için harcanan enerji miktarı azalacaktır (Pilevneli &ark., 2004).

Öğütme yardımcılarının kullanılması çimento endüstrisinde klinker üretiminde oldukça yaygındır (Altun & ark., 2015). Kimyasal katkı maddeleri veya öğütme yardımcıları, öğütme sırasında değirmene malzeme (beslemenin %0,25 ağırlıkça değerini aşmayan miktarlar) eklendiğinde öğütme verimliliğini artıran ve güç tüketimini azaltan herhangi bir maddeyi ifade eder (Klimpel & Manfroy, 1995).

Ögütme mekanizmalarında, ıslak öğütme kuru öğütmeye kıyasla çok daha fazla tercih edilir, ancak taşınabilir suyun giderek azalması madencilik faaliyetleri için, özellikle kurak bölgelerde, bir tehdit oluşturmaktadır. Ögütme yardımcılarının kullanımı, kuru öğütmenin uygulanması için bir fırsat sunan malzeme akışkanlığını iyileştirir. Bu, nihayetinde öğütmenin enerji yoğun doğası nedeniyle CO_2 emisyonları gibi çevresel etkileri azaltır (Jeswiet & Szekeres, 2016). Ögütme yardımcıları organik (örn. polioller, alkoller, esterler, aminler) ve inorganik (örn. kalsiyum oksit, sodyum silikat, sodyum karbonat, sodyum klorür) olarak ikiye ayrılırlar.

Organik Öğütme Yardımcıları

En yaygın kullanılan organik öğütme yardımcıları trietanolamin (TEA), triizopropanolamin (TIPA), n-metil-diizopropanolamin (MDIPA), gliserin, polikarboksilat eter (PCE), dietil glikol (DEG) ve propilen glikol bazlıdır. Bu malzemeler bir dizi farklı fonksiyonel gruba sahiptir. Ancak, bu fonksiyonel gruplar ile gözlenen etkileri arasındaki ilişki hakkında net bir bağlantı bulunamamıştır (Mishra &ark, 2017). Bir başka çalışmada, öğütme yardımcılarında bulunan fonksiyonel gruplar (-OH, $-NH_2$) nedeniyle polaritesinin, öğütülmüş parçacıklar üzerindeki kovalent bağlarla elektrostatik bağlanmaya yol açtığını öne sürmüştür (Jeknavorian &ark,1998). Bu, öğütülmüş parçacıkların bir araya gelmesini azaltır ve dolayısıyla öğütme verimliliğini artırır. Bu özellik öğütme sırasında tanecik boyutunun küçülmesinden kaynaklı statik elektriğin artması nedeniyle taneciklerin birbirine yapışmasını engellemektedir. Ayrıca yapılan çalışmalarda molekül ağırlığı arttıkça öğütmenin, molekül ağırlığı düşük olan öğütme yardımcılarına göre daha verimli olduğu görülmüştür (Ma & ark., 2010).

İnorganik Öğütme Yardımcıları

En yaygın inorganik öğütme yardımcılarından bazıları sodyum hidroksit, sodyum silikat, sodyum klorür, alüminyum klorür, bakır sülfat, amonyum karbonat, sodyum polimetafosfattır. Genel olarak, çok değerlikli inorganik tuzların, öğütme verimliliğini tek değerlikli olanlardan daha fazla artırdığı bulunmuştur. Bu, çok değerlikli iyonların parçacıklar arasındaki elektriksel itmeyi artırma ve dağılmayı destekleme özelliğinden kaynaklanmaktadır (El-Shall & Somasundaran, 1984).

Öğütme Yardımcılarının Çimento Üretiminde Kullanılması

Ögütme yardımcılarının kullanımı çimento üretimde oldukça yaygındır. Çimento için kullanılan öğütme yardımcılarının kullanımı 1930'lu yıllara kadar dayanmaktadır. İlk denenen öğütme yardımcıları arasında kömür vardır fakat bu malzemeler daha sonra çimentonun mekanik özellikleri üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı yeni arayışlara girilmiştir. Önce kömür dezavantajını gidermek amacıyla su kullanılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Sonraki deneyler, polar yapıya sahip olan öğütme yardımcılarının, özellikle suyun, daha etkili olduğunu göstermiştir. Ancak suyun bu avantajlarına rağmen, düşük polarite ve moleküler ağırlığa sahip olması, onu öğütme yardımcıları arasında sınırlı bir şekilde kullanılabilir hale getirmiştir (Sottili & Padovani, 2001). 1960'lı yıllara kadar kullanılan öğütme yardımcıları arasında aminler, amino asetatlar, fosfatlar, lignosülfonatlar, asetik asitler ile glikoller ve glukonatlar yer alıyordu. 1970'lerde ise aminler ile glikol ve glikol bazlı öğütme yardımcılarının daha verimli olduğu gözlemlenmiştir. Ancak yüksek maliyetler, sınırlı erişim imkanları ve kalite belirsizlikleri bu tür yardımcıların gelişimini engellemiştir. Son dönemde yapılan çalışmalar ise öğütülebilirlik ve hidratasyonu artırmak amacıyla daha yeni ve etkili aminlerin kullanımına odaklanmıştır (Lai & ark, 2013).

Çimento öğütme yardımcılarının başlıca kimyasal bileşenleri arasında, trietanolamin, monoetanolamin ve triisopropanolamin gibi aminler bulunurken, etilen glikol ve propilen glikol gibi glikoller de bu amaçla kullanılabilir. Ayrıca polioller dışında; su ile çözünebilen alifatik alkali karboksilatlar, nitrojen içeren hidroksil bileşikleri olan trietanolamin ve sülfatlı ligninler de öğütme yardımcıları olarak işlev görmektedir. Farklı bileşiklerin birlikte kullanımı da oldukça yaygındır (Pagliaro & Rossi, 2010). Laboratuvar ölçekli deneylerle

çeşitli poliollerin öğütme yardımcısı olarak etkili olabileceği kanıtlanmıştır (Tablo 2).

Tablo 2. Çimento endüstrisinde öğütme yardımcısı olarak kullanımları denenen polioller (Jolicoeur & ark., 2007)

İsim/Kısaltma	**İsim/Kısaltma**
Trietanolamin (TEA)	Propilen glikol (PG)
Etilen glikol (EG)	Dipropilen glikol (DPG)
Dietilen glikol (DEG)	Tripropilen glikol (TPG)
Trietilen glikol (TEG)	Poli(propilen glikol) (PPG)
Poli(etilen glikol) (PEG)	1,2-Oktandiol (12OD)
1,2-Heksandiol (12HD)	2,3-Bütandiol (23BD)
1,2-Bütandiol (12BD)	Polipropanol glikol triol (PPT)
Glisorol (GLY)	Polipropilen glikol triol (LG650)
2-Metil-1,3-propandiol (MPdiol)	EG-PG kopolimerleri (LF2)

Öğütme performansını artıran tüm kimyasallar, güçlü kutupsal yapıları sayesinde topaklanmayı azaltma özelliğine sahiptir. Öğütme yardımcıları, yeni oluşan yüzeylere adsorbe olarak tanelerin aynı yükle yüklenmelerini sağlamakta ve dolayısıyla tanelerin tekrar topaklanmalarının önüne geçmektedir (Pagliaro & Rossi, 2010). Yüksek polariteye sahip fonksiyonel gruplar (-OH, -NH2, -COOR, -SO3 vb.), Ca-O, Al-O ve Si-O arasında bulunan kovalent bağların kırılmasıyla oluşan yüzeylerde adsorbe olma eğilimleri nedeniyle öğütme esnasında yeni çatlakların meydana gelmesine katkıda bulunmaktadır (Jeknavorian, Bary & Serafin, 1998).

Sonuç olarak, öğütülmüş çimento tanelerinin daha homojen bir dağılımı, öğütme verimliliğini artırmakta ve aynı enerji tüketimi ile daha ince ürünlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Malzemenin akışkanlığındaki artış, çimentonun taşınmasını ve silolara yüklenip boşaltılmasını kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, ürün kalitesini koruyarak çimentodaki puzolanik maddelerin ve katkıların oranını artırmak

suretiyle çimento maliyetlerinin düşürülmesi de mümkün hale gelmektedir (Lai & ark., 2013).

Termodinamikte bilindiği üzere her şey en düşük enerji seviyesinde ve en düzensiz halde bulunma eğilimindedir. Örneğin, serbest duran bir toz yığını belirli koşullarda en düşük enerji seviyesini ve en yüksek entropi düzeyini elde etme eğilimindedir. Enerji düşüşü veya artan rastgelelik, fiziksel ve kimyasal süreçler için iki ayrı itici güç olabilir; ancak bu iki faktörün birleşimi daha yaygın olarak gözlemlenir. Bu bağlamda, serbest entalpi veya Gibbs enerjisi sistemin minimum değerine ulaşma eğilimi gösterir. (Mishra & Zurich, 2014).

Öğütme yardımcısı kullanılmadığında (Şekil 5a, f) bir sistemin en düşük enerji durumunu yüzeyi öğütülen malzeme ile kaplanmış olan bilyalar gösterir. Benzer şekilde, öğütme yardımcısı kullanıldığında (Şekil 5b, c, d ve f) sistem en düşük enerji durumundayken bilyaların yüzeyi temizdir. Sistemde öğütme yardımcılarının var olması, farklı bir minimum enerji durumuna yol açar (Choi, Lee, & Kim, 2009).

Şekil 5. Öğütme yardımcısı kullanıldığı ve kullanılmadığı durumlarda bilyelerin görünümü a, f) Öğütme yardımcısı kullanılmadan b, c, d, e) öğütme yardımcısı kullanıldığında

Şekil 5'te çeşitli öğütme yardımcılarının çimento taneciklerinin bilyeler üzerine yapışmasını engellediği görülmektedir. Öğütme yardımcılarının kullanılması ile çimento öğütme mekanizmasıyla aynı incelikte daha fazla ürün üretilmiş ve enerji tüketimi düşmüştür. Öğütme yardımcıları bu sayede nano boyuta gelmiş olan çimento tanecikleri arasındaki aglomerasyonu engelleyerek tanecik boyutunun öğütme de elde edilen boyutlarda kalmasını sağlamaktadır. Öğütme yardımcıları nano boyuta indirgenmiş olan çimento taneciklerinin işlenmesini mümkün kılar. Nano çimento, nano partikül eklenmesiyle oluşan mekanik üstünlüğü bu malzemeler kullanılmadan da sağlamış olur.

Sonuç

Bu çalışma, nanoteknolojinin betondaki ve çimentodaki sonuçlarını ve son gelişimini ortaya koymaktadır. Nanoteknolojinin çimentonun niteliklerini iyileştirme kapasitesi, önümüzdeki yıllarda araştırmacılar için yeni fırsatlar açacaktır. Nanokompozitlerden tam anlamıyla faydalanabilmek için nanomalzemelerin etkin bir şekilde dağıtılması oldukça önemlidir. Nanomalzemelerin çimentoya dahil edilmesi, çimento esaslı kompozitlerin mikro yapısını iyileştirebilir, gözenekliliğini azaltabilir, geçirgenliği ve korozyon direncini güçlendirebilir. Yapılan çalışmalar, öğütme yardımcılarının çalışma mekanizmasını net bir şekilde ortaya koymuştur. Bu nedenle kullanılan kimyasallar, klinker öğütmede çevresel ve ekonomik alanda fayda sağlarken, çalışma mekanizmaları göz önüne alındığında aynı zamanda nano boyutta çimento üretimini de mümkün kılmaktadır.

Kaynaklar

Ago, H. (2015). CVD growth of high-quality single-layer graphene. *Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes: Devices and Applications*, 3-20.

Altammar, K. A. (2023). A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges. *Frontiers in Microbiology*, *14*, 1155622.

Altun, O., Benzer, H., Toprak, A. & Enderle, U. (2015). Utilization of grinding aids in dry horizontal stirred milling. *Powder Technology*, *286*, 610-615.

Baig, N., Kammakakam, I. & Falath, W. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, *2* (6), 1821-1871.

Banerjee, A. N., Krishna, R. & Das, B. (2008). Size controlled deposition of Cu and Si nano-clusters by an ultra-high vacuum sputtering gas aggregation technique. *Applied Physics A*, *90*, 299-303.

Becerra, J., Zaderenko, A. P., Gómez-Morón, M. A. & Ortiz, P. (2021). Nanoparticles applied to stone buildings. *International Journal of Architectural Heritage, 15* (9), 1320-1335.

Bittnar, Z., Bartos, P. J., Nemecek, J., Smilauer, V. & Zeman, J. (Eds.). (2009). *Nanotechnology in Construction: Proceedings of the NICOM3*. Springer Science & Business Media.

Choi, H., Lee, W. & Kim, S. (2009). Effect of grinding aids on the kinetics of fine grinding energy consumed of calsite powders by a stirred ball mill. *Advanced Powder Technology, 20*, 350-354.

Das, S. & Srivasatava, V. C. (2016). Synthesis and characterization of ZnO–MgO nanocomposite by co-precipitation method. *Smart Science*, *4* (4), 190-195.

Durgun, M. Y. (2017). Nano silika kullanımının kendiliğinden yerleşen betonların reolojik, mekanik ve içyapısal özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul).

El-Shall, H. & Somasundaran, P. (1984). Physico-chemical aspects of grinding: a review of use of additives. *Powder Technology*, *38* (3), 275-293.

Esfahani, M. R., Pallem, V. L., Stretz, H. A. & Wells, M. J. (2016). Humic acid disaggregation with/of gold nanoparticles: Effects of nanoparticle size and pH. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *6*, 54-63.

Gopalakrishnan, K., Birgisson, B., Taylor, P. & Attoh-Okine, N. O. (Eds.). (2011). *Nanotechnology in civil infrastructure: a paradigm shift*. Springer Science & Business Media.

Hazer, B., & Kalaycı, Ö. A. (2017). High fluorescence emission silver nano particles coated with poly (styrene-g-soybean oil) graft copolymers: antibacterial activity and polymerization kinetics. *Materials Science and Engineering: C*, *74*, 259-269.

Huseien, G. F. (2023). A review on concrete composites modified with nanoparticles. *Journal of Composites Science*, *7* (2), 67.

Jafariesfad, N., Geiker, M. R., Gong, Y., Skalle, P., Zhang, Z. & He, J. (2017). Cement sheath modification using nanomaterials for long-term zonal isolation of oil wells. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *156*, 662-672.

Jalal, M., Fathi, M. & Farzad, M. (2013). Retracted: Effects of fly ash and TiO_2 nanoparticles on rheological, mechanical, microstructural and thermal properties of high strength self compacting concrete.

Jalal, M., Mansouri, E., Sharifipour, M. & Pouladkhan, A. R. (2012). Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO_2 micro and nanoparticles. *Materials & Design*, *34*, 389-400.

Jeknavorian, A. A., Barry, E. F. & Serafin, F. (1998). Determination of grinding aids in Portland cement by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. *Cement and Concrete Research*, *28* (9), 1335-1345.

Jeswiet, J. & Szekeres, A. (2016). Energy consumption in mining comminution. *Procedia CIRP*, *48*, 140-145.

Jolicoeur, J., Morasse, S., Sharman, J., Tagnit-Hamou, A., Slim, F. & Page, M. (2007, July). Polyol-type compounds as clinker grinding aids: Influence of powder fluidity and on cement hydration. In *12th International Congress on the Chemistry of Cement* (pp. 1-6). Montreal, Canada.

Kalaycı, Ö. A., Duygulu, Ö. & Hazer, B. (2013). Optical characterization of CdS nanoparticles embedded into the comb-type amphiphilic graft copolymer. *Journal of Nanoparticle Research*, *15*, 1-12.

Khan, I., Saeed, K. & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, *12* (7), 908-931.

Kiamahalleh, M. V., Alishah, A., Yousefi, F., Astani, S. H., Gholampour, A. & Kiamahalleh, M. V. (2020). Iron oxide nanoparticle incorporated cement mortar composite: correlation

between physico-chemical and physico-mechanical properties. *Materials Advances, 1* (6), 1835-1840.

Klimpel, R. R. & Manfroy, W. (1978). Chemical grinding aids for increasing throughput in the wet grinding of ores. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, *17* (4), 518-523.

Kumar, S., Kolay, P., Malla, S. & Mishra, S. (2012). Effect of multiwalled carbon nanotubes on mechanical strength of cement paste. *Journal of Materials in Civil Engineering*, *24* (1), 84-91.

Lackhoff, M., Prieto, X., Nestle, N., Dehn, F. & Niessner, R. (2003). Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement—Influence of semiconductor type and cement ageing. *Applied Catalysis B: Environmental*, *43* (3), 205-216.

Lai, F. C., Karim, M. R., Jamil, M. & Zain, M. F. M. (2013). Production yield, fineness and strength of cement as influenced by strength enhancing additives. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, *7* (4), 253-259.

Li, G. (2004). Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO_2. *Cement and Concrete Research*, *34* (6), 1043-1049.

Li, H., Xiao, H. G. & Ou, J. P. (2004). A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete Research*, *34* (3), 435-438.

Li, Z., Wang, H., He, S., Lu, Y. & Wang, M. (2006). Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters*, *60* (3), 356-359.

Lin, C. C. & Chen, W. Y. (2017). Effect of paint composition, nano-metal types and substrate on the improvement of

biological resistance on paint finished building material. *Building and Environment*, *117*, 49-59.

Lu, J., Park, B. J., Kumar, B., Castro, M., Choi, H. J. & Feller, J. F. (2010). Polyaniline nanoparticle-carbon nanotube hybrid network vapor sensors with switchable chemo-electrical polarity.

Ma, S., Yang, J., Mo, W., Wang, G., Su, X. & Yuan, C. (2010). The effect of grinding aids on laboratory grinding of a cassiterite-polymetallic sulfide ore. In *XXV International Mineral Processing Congress* (pp. 1001-1008).

Meddah, M. S., Praveenkumar, T. R., Vijayalakshmi, M. M., Manigandan, S. & Arunachalam, R. (2020). Mechanical and microstructural characterization of rice husk ash and Al_2O_3 nanoparticles modified cement concrete. *Construction and Building Materials, 255*, 119358.

Mehairi, A. G. & Husein, M. M. (2020). Enhancement of cement properties by means of in situ grown nanoparticles. *Construction and Building Materials*, *261*, 120496.

Mishra, R. K. & Zurich, E. (2014). Comprehensive understanding of grinding aids. *ZKG International*, *6*, 28-39.

Mishra, R. K., Weibel, M., Müller, T., Heinz, H. & Flatt, R. J. (2017). Energy-effective grinding of inorganic solids using organic additives. *Chimia*, *71* (7-8), 451-451.

Norhasri, M. M., Hamidah, M. S. & Fadzil, A. M. (2017). Applications of using nano material in concrete: A review. *Construction and Building Materials*, *133*, 91-97.

Pacheco-Torgal, F. & Jalali, S. (2011). Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials*, *25* (2), 582-590.

Pagliaro, M. & Rossi, M. (2010). *The future of glycerol* (Vol. 8). Royal Society of Chemistry.

Parashar, M., Shukla, V. K. & Singh, R. (2020). Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *31* (5), 3729-3749.

Patil, N., Bhaskar, R., Vyavhare, V., Dhadge, R., Khaire, V. & Patil, Y. (2021). Overview on methods of synthesis of nanoparticles. *International Journal of Current Pharmaceutical Research*, *13* (2), 11-16.

Pérez-Tijerina, E., Pinilla, M. G., Mejía-Rosales, S., Ortiz-Méndez, U., Torres, A. & José-Yacamán, M. (2008). Highly size-controlled synthesis of Au/Pd nanoparticles by inert-gas condensation. *Faraday Discussions*, *138*, 353-362.

Pilevneli, C. C., Kızgut, S., Toroğlu, İ., Çuhadaroğlu, D. & Yiğit, E. (2004). Open and closed circuit dry grinding of cement mill rejects in a pilot scale vertical stirred mill. *Powder Technology*, *139* (2), 165-174.

Quercia, G., Hüsken, G. & Brouwers, H. J. H. (2012). Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste. *Cement and Concrete Research*, *42* (2), 344-357.

Sadrmomtazi, A. & Barzegar, A. (2010, June). Assessment of the effect of Nano-SiO2 on physical and mechanical properties of self-compacting concrete containing rice husk ash. In *Proceedings Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies* (pp. 1-9).

Sanchez, F. & Sobolev, K. (2010). Nanotechnology in concrete–a review. *Construction and Building Materials*, *24* (11), 2060-2071.

Senff, L., Hotza, D., Lucas, S., Ferreira, V. M. & Labrincha, J. A. (2012). Effect of nano-SiO_2 and nano-TiO_2 addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. *Materials Science and Engineering: A*, *532*, 354-361.

Shah, K. W. & Huseien, G. F. (2020). Inorganic nanomaterials for fighting surface and airborne pathogens and viruses. *Nano Express*, *1* (3), 032003.

Shah, K. W., Huseien, G. F. & Kua, H. W. (2021, July). A state-of-the-art review on core–shell pigments nanostructure preparation and test methods. *In Micro* (Vol. 1, No. 1, pp. 55-85). MDPI.

Sobolev, K. & Ferrada-Gutierrez, M. (2005). How nanotechnology can change the concrete world: Part 1. *American Ceramic Society Bulletin, 84* (10), 14-17.

Sobolev, K., Flores, I., Torres-Martinez, L. M., Valdez, P. L., Zarazua, E. & Cuellar, E. L. (2009). Engineering of SiO_2 nanoparticles for optimal performance in nano cement-based materials. In *Nanotechnology in Construction 3: Proceedings of the NICOM3* (pp. 139-148). Springer Berlin, Heidelberg.

Sottili, L., & Padovani, D. (2001). Effect of grinding aids in the cement industry. *ZKG International, 54*, 3, 146-151.

Tübitak (2023) 1704 - Sayem Sanayi Yenilik Ağ Mekanizması |Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (23.12.2024 tarihinde tubitak.gov.tr adresinden ulaşılmıştır.)

Vallee, F., Ruot, B., Bonafous, L., Guillot, L., Pimpinelli, N. & Cassar, L. (2004). Cementitious materials for self-cleaning and de-polluting facade surfaces. In *RILEM International Symposium on Environment-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development* (pp. 337-346). RILEM Publications Sarl.

Zapata, L. E., Portela, G., Suárez, O. M. & Carrasquillo, O. (2013). Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano-SiO_2 additions. *Construction and Building Materials*, *41*, 708-716.

Zhang, P., Han, S., Golewski, G. L. & Wang, X. (2020). Nanoparticle-reinforced building materials with applications in civil engineering. *Advances in Mechanical Engineering, 12* (10), 1687814020965438.

Zhang, X., Wang, P., Neo, H., Lim, G., Malcolm, A. A., Yang, E. H. & Yang, J. (2016). Design of glass fiber reinforced plastics modified with CNT and pre-stretching fabric for potential sports instruments. *Materials & Design*, *92*, 621-631.