



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ATIK KAĞITTAN ÜRETİLEN AKTİF KARBONUN KAUÇUK MATRİSLİ
BİLEŞİKLERDE KULLANIMI VE KARAKTERİZASYONU**

Derya ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran -2023

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Derya ÖZDEMİR

23/06/2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ ATIK KAĞITTAN ÜRETİLEN AKTİF KARBONUN KAUCUK MATRİSLİ BİLEŞİKLERDE KULLANIMI VE KARAKTERİZASYONU

Derya ÖZDEMİR

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Şaban BÜLBÜL

2023, 95 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Şaban BÜLBÜL

Doç. Dr. Hakan GÖKMEŞE

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Emin ERGÜN

Selüloz ve kâğıt endüstrisi geri dönüşüm ekonomisinin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Özellikle çevre ve enerji alanlarında aktif karbonlara olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Bu çalışmada kimyasal aktivasyon yöntemi ve aktivasyon ajanları fosforik asit, çinko klorür yardımıyla atık kâğıttan aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun yapısındaki fonksiyonel grupların tespiti için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), yüzey özelliklerini ve gözenekliliğin gelişimini incelemek için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır. Aktif karbonların dağılımları ve elementel analizi, enerji yayılımı spektrometresi (EDS) ve Mapping analizleri ile incelenmiştir. Deneysel çalışmanın ikinci bölümünde ana matris malzeme olarak Stiren Butadien Kauçuğu (SBR 1502) ve Doğal Kauçuk (NR RSS3) kullanılmıştır. Deneysel çalışmada aynı bileşiğe bağlı kalınarak, bileşikteki karbon siyahına ek olarak fosforik asit aktif karbon dolgu malzemesi kütlece % 0, % 5, % 10, % 15 ve %20, çinko klorür aktif karbon dolgu malzemesinden kütlece % 5 % 10, % 15 ve %20 oranlarında hamura ilave edilerek toplamda 9 farklı bileşik oluşturulmuştur. Oluşturulan bileşiklerin yoğunluk, sertlik, kopma dayanımı, birim uzama, FE-SEM, X-Ray MAP yöntemiyle ana matris ve katkı maddelerinin karakteristiği gözlemlenmiş ve elde edilen deney sonuçları kendi aralarında ve standartlarında belirtilen değerlerle karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, atık kağıt, dolgu, kauçuk, mekanik özellikler, NR,SBR.

ABSTRACT

MS THESIS

**USAGE AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON PRODUCED
FROM WASTE PAPER IN RUBBER MATRIX COMPOUNDS**

Derya ÖZDEMİR

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN MECHANICAL ENGINEERING**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Şaban BÜLBÜL

2023, 95 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Şaban BÜLBÜL

Assoc. Prof. Dr. Hakan GÖKMEŞE

Asst. Prof. Dr. Mehmet Emin ERGÜN

The cellulose and paper industry accounts for a large part of the circular economy. The need for activated carbons is gradually increasing, especially in the environmental and energy fields. In this study, the production of activated carbon from waste papers was carried out with the help of the chemical activation method and activation agents (phosphoric acid and zinc chloride). The parameters used in the experiments and analyzed were kept constant for all activated carbons. The density values of activated carbon were analyzed more than once in each sample with a helium-gas pycnometer device. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used to detect functional groups in the structure of activated carbon, and a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) was used to study surface properties and porosity development. The distributions of activated carbons and their elemental analysis were examined by energy dispersive spectrometry (EDS) and Mapping analyses. In the second part of the experimental study, Styrene Butadiene Rubber (SBR 1502) and natural rubber (NR RSS3) were used as the main matrix material. Adhering to the same compound in the experiments, in addition to the carbon black in the compound, phosphoric acid filled activated carbon filling

material 0%, 5%, 10%, 15% and 20% by mass, and zinc chloride filled activated carbon 5% 10%, 15% ,%20 by mass. In total,nine different composite matrices were created. Density, hardness, tensile strength, unit elongation, FE-SEM, X-Ray MAP method and the characteristics of the main matrix and additives were observed and the test results obtained were compared with each other and with the values specified in standards and interpreted.

Keywords: Activated carbon, filler, mechanical properties, rubber, SBR, NR, waste paper,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans ve tez dönemi boyunca bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, danışmanım Doç. Dr. Şaban BÜLBÜL 'e içtenlikle teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam sırasında maddi manevi desteğini esirgemeyen canım abimin ellerinden öper teşekkürü borç bilirim.

Derya ÖZDEMİR

KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	vi
ABSTRACT	vii
ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
TABLO LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
3.AKTİF KARBON	13
3.1. Aktif Karbon Tarihçesi	13
3.2. Aktif Karbonun Özellikleri	14
3.2.1. Yüzey alanı.....	14
3.2.2. Gözenek hacmi.....	14
3.2.3. Adsorpsiyon	15
3.3. Aktif Karbon Türleri	16
3.3.1. Toz aktif karbonlar	16
3.3.2. Granül aktif karbonlar	17
3.3.3. Pellet aktif karbonlar	17
3.3.4. Küresel aktif karbonlar.....	17
3.3.5.Emprenyeli aktif karbonlar	18
3.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Tarımsal Hammaddeler	18
3.5. Atık Kağıt Hakkında Genel Bilgiler	19

3.6. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri.....	21
3.6.1. Karbonizasyon.....	22
3.6.2. Aktivasyon	22
3.7. Aktif Karbonun Uygulama Alanları.....	25
3.7.1. Gaz fazı uygulamaları	25
3.7.2. Sıvı faz uygulamaları	26
4. POLİMERLER	28
4.1. Termoplastikler	29
4.2. Termosetler	29
4.3. Elastomerler	30
4.3.1. Kauçuk	31
5. MATERYOL METOD	34
5.1. Atık Kağıttan Aktif Karbonun Hazırlanışı.....	34
5.1.1. Fosforik asit ile aktif karbon üretimi.....	35
5.1.2. Çinko klorür ile aktif karbon üretimi	36
5.2. Kauçuk Hamur Bileşiminin Hazırlanışı	36
5.2.1. Kauçuk bileşiklerin vulkanizasyonu	38
6. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	39
6.2. Alan Taramalı Elektron Mikroskobu ile Görüntüleme (FE-SEM)	39
6.3 Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	40
6.3. Yoğunluk Ölçümleri.....	40
6.4. Sertlik Ölçümleri.....	41
6.5. Çekme ve Birim Uzama Testleri.....	42
6.6. Yırtılma Testleri	43
7. DENEY SONUÇLARI.....	45
7.1. Fosforik Asit ve Çinko Klorürlü Aktif Karbonların FE-SEM Görüntüleri	45
7.2. Fosforik Asit ve Çinko Klorürlü Aktif Karbonların FT-IR Analizleri	49
7.3. Yoğunluk Test Sonuçları.....	50
7.4. Sertlik Test Sonuçları.....	52

7.5. Kopma Dayanımı Test Sonuçları	53
7.6. Bileşiklerin Elementel Analizi ve FE-SEM Görüntülerinin Yorumlanması	56
7.6.1. AK0 orijinal bileşiğinin kopma yüzeylerinin incelenmesi	57
7.6.2. AKA kodlu bileşiklerin kopma yüzeylerinin incelenmesi	59
7.6.3. AKT kodlu bileşiklerin kopma yüzeylerinin incelenmesi	62
7.7. Yırtılma Deney Sonuçları	64
8. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	66
9. KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ.....	Error! Bookmark not defined.



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. Aktif karbonda bulunan gözenek yapıları.....	15
Şekil 3.2. Toz aktif karbon.....	16
Şekil 3.3. Granül aktif karbon.....	17
Şekil 3.4. Pellet aktif karbon.....	17
Şekil 3.5. Aktif karbon üretiminde kullanılan tarımsal kökenli çeşitli yan ürünler.....	18
Şekil 3.6. Atık kağıt	19
Şekil 3.7. Aktif karbon üretim şeması	21
Şekil 3.8. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması	23
Şekil 3.9. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması.....	24
Şekil 3.10. Aktif karbonun gaz faz uygulama oranları	25
Şekil 3.11. Aktif karbonun sıvı faz uygulama oranları.....	26
Şekil 4.1. Polimerizasyon reaksiyonun gösterimi.....	28
Şekil 4.2. Termal davranışlarına göre polimerlerin sınıflandırılması.....	29
Şekil 4.3.a) Termoplastik b) Elastomer c) Termoset çapraz bağ. yoğunluğu	30
Şekil 4.4.a) Kauçuk ağacından (hevea brasiliensis) lateks toplanması [122].....	31
Şekil 5.1. Atık kağıttan aktif karbon üretim şeması	35
Şekil 5.2.a) Etüv b) Tav fırını c) Öğütülmemiş aktif k. d) Öğütücü mak. e) Toz aktif k.	36
Şekil 5.3. Laboratuvar tipi iki silindirli karıştırıcı	37
Şekil 5.4.a) Vulkanizasyon presi b) Pres kalıp ve deney numunesi.....	38
Şekil 6.1. LEICA EM ACE600 model kaplama cihazı	39
Şekil 6.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskop cihazı.....	40
Şekil 6.3. Thermo Scientific/Nicolet IS 20 FT-IR cihazı	40
Şekil 6.4. Gaz Piknometre ünite sistemi	41
Şekil 6.5. LAC-YJ model durometre (Shore A)	41
Şekil 6.6.a) Deneysel çalışmada kullanılan çekme cihazı b) Çekme çenesi [145].....	42
Şekil 6.7. ISO 37 normuna uygun çekme numunesi.....	42
Şekil 6.8. TS 4698 ISO 34-1'e uygun numune ölçütleri gösterimi	44
Şekil 7.1.a) Aktif kağıt fosforik asit(H_3PO_4) b) Aktif karbon çinko klorür ($ZnCl_2$) FE-SEM görüntüleri.....	45

Şekil 7.2. Atık kağıt H ₃ PO ₄ ajanı ile aktive edilmiş aktif kağıdın EDS görüntüleri ve Mapping analizleri	47
Şekil 7.3.a) Atık kağıt ZnCl ₂ ajanı ile aktive edilmiş aktif karbonun EDS ve Mapping analizleri	48
Şekil 7.4. Aktif karbonlarının FT-IR spektrumu	49
Şekil 7.5. Bileşiklerin yoğunluk test sonuçları	51
Şekil 7.6. AK0 ve AKA, AKT bileşik gruplarının sertlik sonuçları.....	52
Şekil 7.7. Bileşiklerin kopma dayanımı ve % de uzama değişim grafikleri	53
Şekil 7.8. Bileşiklerin kopma dayanımı ve % de uzama değişim grafikleri	55
Şekil 7.9.a) Orijinal AK0 kodlu bileşiğin mikro yapısı b) Elementlerin dağılışı.....	57
Şekil 7.10. Orijinal bileşiğin elementel grafik analizi	57
Şekil 7.11. AK0 kodlu bileşiğe ait elementlerin dağılımları X-Ray Mapping görüntüleri	58
Şekil 7.12.a) AK0 b) AKA5 c) AKA10 d) AKA15 e) AKA20 bileşiklerin FE-SEM yüzeyleri.....	59
Şekil 7.13. a) AKA20 bileşiğin mikro yapısı b) Elementlerin dağılışı	60
Şekil 7.14. AKA20 bileşiğin elementel grafik analizi	61
Şekil 7.15. AKA20 bileşiminde görülen elementlerin dağılımı X-ray Mapping görüntüleri	61
Şekil 7.16. a) AK0 b) AKT5 c) AKT10 d) AKT15 e) AKT20 bileşik. kopma yüzeyleri...62	
Şekil 7.17.a) AKT20 bileşiğinin mikro yapısı b) Elementlerin dağılışı.....	63
Şekil 7.18. AKT20 bileşiğin elementel grafik analizi.....	63
Şekil 7.19. AKT20 bileşiminde görülen element dağı. X-ray Mapping görüntüleri	63
Şekil 7.20. AK0, AKA ve AKT bileşiklerin yırtılma dayanım test sonuçları	64

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.a. Farklı öncülerden elde edilen aktif karbonların yüzey alan değerleri(m^2/g)....	8
Tablo 1.b. Farklı öncülerden elde edilen aktif karbonların yüzey alan değerleri(m^2/g). .	9
Tablo 5.1. Çalışmada kullanılan dolgu malzemelerinin teknik özellikleri.....	34
Tablo 5.2. Bileşikte kullanılan dolgu ve katkı maddelerinin kütlece % oranları	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Ao	: Numunenin ilk kesiti (mm ²)
Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alümina
C	: Karbon
Ca	: Kalsiyum
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbon dioksit
C ₁₃ H ₁₆ N ₂ S ₂	: N-Cylonexyl 2 Benzothiazolesulpenamide
C ₁₃ H ₁₃ N ₃	: Difenil Guanidin
C ₁₄ H ₁₈ N ₂ S ₄	: Dibenzothiazole Disulfide
CaO	: Kalsiyum Oksit
F	: Yırtılma kuvveti (N)
Fe ₂ O ₃	: Demir (III) Oksit
F _{max}	: Uygulanan en yüksek kuvvet (N)
H ₂ O	: Suyun kimyasal formülü
HCl	: Hidroklorik asit
H ₃ PO ₄	: Fosforik asit
KOH	: Potasyum hidroksit
K ₂ O	: Potasyum Oksit
kW/sa	: Kilowatt / saat
L	: % Uzama miktarı
Lo	: İlk boy (mm)
Ls	: Son boy (mm)
Mg	: Magnezyum
MgO	: Magnezyum Oksit
mL	: mililitre(litrenin binde biri)
MPa	: Megapaskal
Na ₂ O	: Sodyum Oksit
N ₂	: Azot
NO _x	: Azotdioksit
PbO	: Kurşun Oksit
S	: Kükürt
Shore A	: Sertlik ölçüm birimi
SiO ₂	: Silika (Silisyum Dioksit)
SO ₃	: Kükürt Trioksit
SO ₂	: Kükürt Dioksit
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
Ts	: Yırtılma dayanımı (kN/m)
σ _{max}	: Kopma dayanımı (MPa)
° C	: Celcius sıcaklık ölçüm birimi
mm	: Milimetre 1mm=10 ⁻³ metre
(n-ZnO)	: Nitril çinko oksit
Nm	: Nanometre 1 nm = 10 ⁻⁹ metre

Rpm : Revolutions per minute (devir/dk)
ZnCl₂ : Çinko klorür

Kısaltmalar

AKA : Aktif Karbon Asit
AKT : Aktif Karbon Tuz
ASTM : American Society for Testing and Materials
BET : Brunauer Emmett Teller
BR : Bütadien kauçuk
DPG : Difenil Guanidin
EPDM : Etilen Propilen Dien Monomer
EDS : Enerji Yayılımı Spektrometresi
FE-SEM : Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HAF : High Abrasion Furnace (Yüksek aşınmalı karbon siyahı)
ISO : Uluslararası Standart Organizasyonu
MBT : Merkapt 2 Mercaptobenzotiyaz
NR : Doğal Kauçuk
SBR : Stiren Bütadien Kauçuk
PVC : Polivinil Klorür
TGA : Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analizi)
XRD : X Işını Kırınımı
XPS : X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
VSM : Titreşimli Numune Manyometresi

1.GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızlı artmasıyla birlikte yaşamsal ihtiyaçlar teknolojik gelişmelerin ilerlemesine yol açmıştır. Aktif karbon üretimi sağlık , kozmetik , gıda , kimya , askeri ve yeni nesil elektrikli araçlara kadar geniş uygulama alanına sahip gündemde olan bir konudur [1]. Aktif karbonun çok yönlü bir malzeme olmasının nedeni karbonca zengin malzemelerden üretilmesi, iç yapısının iyi inşa edilmiş gözenekli yapıdan oluşması ve çok çeşitli fonksiyonel kimyasal grupları içerisinde barındırmasıdır [2]. Aktif karbonun tarihi insanlığın ortaya çıkması kadar eski, ticari anlamda kullanımını ise 18.yüzyıl sonlarına doğru gelişme göstermiştir. Odun külü ve kömür ilk zamanlarda çok fazla kullanılan fakat günümüzde talepleri karşılamakta yetersiz sınırlı kaynaklar olmuştur. Aktif karbon üretimi ile ilgili literatür çalışmalarına baktığımızda, son yirmi yıldır özellikle ülkemizde ve yurt dışında birbirinden farklı organik ve inorganik hammaddeler ile akademik çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmalarda bilim insanlarının elde ettikleri genel sonuçlar, üretilen aktif karbonların gözenek hacimlerinin 0,2 ml/g'dan büyük, iç yüzey alanlarının ise 400 m² 'den yüksek olacağı şeklinde olmuştur [3].

Ticari aktif karbon üretimi doğal ve karbonca zengin materyallerden elde edilmektedir. Fakat doğal kaynaklarımızın sonsuz olmadığını, her üretim sonucu mevcut kaynaklarımızın azaldığını ve bilinçsizce kullanıldığı takdirde bir gün doğal kaynaklarımızın tamamen kaybolacağı göz ardı edilmemelidir [4]. Dolayısıyla bu durum yeni kaynakların araştırılmasını zorunlu hale getirmektedir. Aktif karbonun kullanım alanları göz önüne alındığında doğal kaynakların kullanılmasına önem verilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu yüzden yapılan birçok çalışmada mısır koçanı, şeker kamışı atıkları, odun talaşı, meyve çekirdekleri, kabukları gibi tarımsal atıkların kullanıldığı görülmektedir. Hem geri dönüşüm ekonomisine hem de kullandıkları alanda insan sağlığını tehlikeye sokmayacak aktif karbonlar üreterek ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır [5–8].

Aktif karbon üretmek için günümüzde kullanılan iki yöntem vardır. Bunlardan biri fiziksel diğeri kimyasal aktivasyon yöntemidir. Fiziksel aktivasyon sırasıyla karbonizasyon ve aktivasyon olarak kendi içinde iki aşama da gerçekleşir. Kimyasal aktivasyon ise tek aşamada tercih edilen aktivasyon ajanlarıyla ham materyalin emprenye edilmesi ve belli sıcaklıkta inert ortamda karbonizasyona tabi tutulma işlemidir. Bu çalışmada, atık kağıttan aktif karbon üretimi ve yöntemleri detaylı şekilde anlatılmıştır.

Günümüzde aktif karbonlar insan sağlığına ve ekosisteme zarar veren kirleticileri sıvı ve gazları filtreleme işlemlerinde kullanılmaktadır [9]. Aktif karbonun adsorpsiyon özelliğine ek olarak, diğeri bir kullanım alanı ise dolgu ve katkı malzemesi olarak polimer dünyasında kullanılmasıdır. Polimerler termal davranışlarına göre termoplastik, termoset ve elastomer olarak sıralanmaktadır. Kauçuklarda elastomer sınıfından olup kendi arasında doğal ve sentetik kauçuklar olarak ikiye ayrılmaktadır. Doğal kauçuklar (NR) Brezilya'nın amazon bölgesinde yetişen yöreye özgü bir ağacın gövdesinden elde edilen lateks adı verilen sıvıdan elde edilmektedir [10]. Sarımsı lateks sıvı asetik asit veya karboksilik ile pıhtılaştırma, öğütme işlemi ve kurutma süreçlerinden geçtikten sonra balya şeklinde kauçuk halini almaktadır [11]. İkinci dünya savaşı sırasında doğal kauçuk kaynaklarına erişim imkansız hale geldiği için Amerika ve Almanya doğal kauçuğa alternatif olarak sentetik kauçuk üretimine yönelmişlerdir [12]. Doğal kauçuktan sonra tercih edilen en yaygın kullanılan sentetik kauçuk türü stiren bütadien kauçuklar (SBR) olmuştur.

Doğal (NR) ve sentetik kauçuklar kendilerine has sahip oldukları üstün özelliklerinden dolayı başta otomotiv olmak üzere sanayi , havacılık , makine imalatı , inşaat, beyaz eşya ve taban malzemelerine kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda NR ve SBR kauçuklara özellikle karbon siyahı, silika gibi petrol türevli dolgu malzemelerinin eklenmesindeki amaç karbon bileşiklere plastik özellik kazandırmaktır. Fakat günümüzde ekonomik krizinde etkisiyle petrol türevli dolgu malzemelerin fiyatları yukarı yönde değişkenlik göstermektedir [13]. Bu yüzden tekrar kullanılabilirlik özelliğine sahip, odun külü, hindistancevizi lifi, pirinç kabuğu gibi atıklardan aktif karbon üretilmektedir. Doğal ve sentetik kauçuklarda dolgu ve katkı malzemesi olarak kullanılan karbon siyahı malzemenin mukavemetini ve kimyasal özelliklerini iyileştirmektedir. Atık kağıttan aktif karbon üretilmesi ve kauçuk malzemelerde kullanılması, aktif karbonun sürdürülebilirlik ve

ekonomik açıdan kullanıldığı ürünlerin katma değerini artırmada önemli bir rol oynayacağı ve endüstriyel alanlarda kullanım alanlarının genişleyeceği öngörülmektedir.

Bu çalışmanın amaçlarından biri, atık kağıdı aktif karbon üretimi için değerlendirmek deneysel parametreleri ve kullanılan kimyasal aktivite ajanlarının ($ZnCl_2$ ve H_3PO_4) aktif karbon üretimde kullanılan kimyasal yöntem ve ajanların hangisinin daha uygun olduğunu belirlemektir. Ayrıca literatürde atık kağıttan aktif karbon üretimi ile ilgili yeterli çalışma olmadığı için yöntem ve deney sonuçları bakımından örnek teşkil edecek bir kaynak olması hedeflenmiştir. Diğer amacı ise SBR/NR kauçuk matris yapısında atık kağıttan elde ettiğimiz aktif karbonun ilave edilmesiyle oluşturulan bileşiklerin mekanik özelliklere etkisini araştırmak ve elde edilen deneysel sonuçları değerlendirmektir. Selülozik atıkların katma değeri yüksek olan başka ürünlere dönüştürülebilmesi için SBR ve NR kauçuk matrislerde dolgu malzemesi olarak kullanılıp kullanılmayacağını tartışmaktadır.

Bu çalışma sekiz bölümden oluşmaktadır. İlk bölüm girişte, tez de ayrıntılı anlatacak konuların özeti ve tezin yol haritası açıklanmaktadır. İkinci bölümde daha önce yapılan çalışmalar hakkında bilgi toplamak ve deneysel çalışmalar yaparken fikir edinmek için yapılan çalışmalardan örnekler verilmekte kaynak araştırması yapılmaktadır. Üçüncü bölümde ise tezin ana konularına giriş yapılmaktadır. Aktif karbonların tarihçesi, özellikleri, türleri, üretiminde kullanılan hammaddeler, üretim yöntemleri ve uygulama alanları hakkında ayrıntılı bilgiler verilmektedir. Dördüncü bölümde, polimer dünyasına giriş yapılmakta termal davranışlarına göre termoplastikler, elastomerler ve kauçuklar hakkında tez konumu ile ilgili olan bölümüne kadar bilgilendirme yapılmaktadır. Beşinci bölümde materyal-metot bölümünün anlatımı yapılmaktadır. Aktif karbonların üretim koşulları, SBR/NR kauçuklarda dolgu malzemesi olarak kullanılması deneysel çalışmalar ve test yöntemleri anlatılmıştır. Altıncı bölümde deney numunelerinin üretiminde ve test sırasında kullanılan cihazların görselleri ve test numuneleri verilmiştir. Yedinci bölüm, deneysel çalışmalarda numunelere uygulanan testlerden elde edilen sonuçların birbirleriyle mukayese edildiği ve dünya literatüründeki benzer çalışmalarla desteklenen tartışma bölümüdür. Sekizinci bölüm ise genel sonuçları içermektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Polimerler ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde birçok malzemenin dolgu malzemesi olarak kullanıldığı görülmektedir. Özellikle silika ve karbon siyahı bunların başında gelmektedir. Karbon siyahının, kauçuk esaslı bileşiklerin mekanik özelliklerini artırmak ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek için kullanılan en yaygın dolgu malzemesi olduğu bilinmektedir [14,15]. Ancak son zamanlarda petrol türevli dolgu malzeme fiyatlarının istikrarsız olması nedeniyle bilim insanlarını mineral bazlı veya geri dönüşebilen malzemeleri dolgu malzemesi olarak kullanmaya teşvik etmiş ve bu alanda araştırmalar yapmaya zorlamıştır [16,17]. Kauçukla mineral bazlı ya da tarımsal atıkların dolgu malzemesi olarak kullanılma fikri yeni bir buluş değildir. Bir çok çalışma incelendiğinde pirinç kabuğu, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, çam kozalağı, mısır koçanı, ağaç reçinesi, mika tozu, nanokil, kalsit, kalsiyum karbonat vb dolgu malzemeleri kauçuk bileşiklerine ilave edilerek kullanıldığı görülmektedir [18,19]. Örneğin; Bülbül ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, dünyada ilk kez kauçuk matrisli bileşiklerde dolgu malzemesi olarak odun külünü kullanmışlar ve kullanılabilirliği açısından önemli sonuçlar elde etmişlerdir [20]. Ayrıca meşe odun külünün kimyasal bileşenlerinin içinde bulunan elementlerin (%31,35 kalsiyum (Ca) , %7,57 magnezyum (Mg) , %1,21 kükürt (S) ve az miktarda çinko (Zn)) bulunduğu ve polimer endüstrisinde bu malzemelerin dolgu ve katkı malzemesi olarak kullanıldığı bilinmektedir [21,22].

Hosseini ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda silikanın miktarına göre işlevinin farklılaştığını gözlemlemişlerdir. Kritik seviyenin altında kullanıldığında vulkanizasyon reaksiyonunu hızlandırdığını tam tersine yüksek miktarda uygulandığında da çapraz bağlanma reaksiyonunu engellediğini rapor etmişlerdir [23].

Egwaikhide ve arkadaşlarının NR matrisli kauçuk bileşiklere belirli oranlarda karbon grafit ve hindistancevizi lifleri ilave edilerek bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Hindistancevizi lifi ilaveli bileşiklerin şekil alma kabiliyetlerinin ve burulma mukavemetinin karbon grafitte göre daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir. Buna ek olarak hindistan cevizi lifinin, karbon grafitte göre ilave edildikleri bileşiklerde daha fazla sertliği artırıcı etkisinin olduğunu vurgulamışlardır [24].

Ichazo ve arkadaşlarının yılında yapmış oldukları bir çalışma da doğal kauçuğa ilave ettikleri odun tozunun bileşiklerin şekil değişikliğini (katıların deformasyonunu), mekanik yaşlanma etkilerini araştırmışlardır. Elde edilen deneysel sonuçları karbon siyahı ilaveli bileşiklerle mukayese etmişlerdir. 250-300 nm boyutunda dolgu malzemesinin yaşlanma özelliklerini azaltmadığı ancak kopma dayanımlarını arttırdığını vurgulamışlardır [25].

Ayo ve arkadaşlarının tarafından yer fıstığı kabuğu dolgu maddesinin karbonizasyon sıcaklığının doğal kauçuk bileşiğinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmış, çekme mukavemeti, sertlik ve aşınma direncinin dolgu yükleriyle arttığını fakat basma kuvveti, yorulma mukavemeti ve % uzama gibi özelliklerin azaldığını bildirmişlerdir [26].

Bohm ve arkadaşlarının kauçuk bileşiklerinde dolgu ağının önemli bir miktarının yüksek sıcaklıklarda ve kalıplama sırasında vulkanizasyonun ilk birkaç dakikasında gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Özellikle yüzey düzenleyicilerin, agregaların boyutunu, silika ağ oluşum hızını ve yoğunluğunu azalttığını bildirmişlerdir [27–29].

Przybyszewska ve arkadaşının yaptıkları çalışmada, karboksillenmiş nitril kauçuğun mekanik davranışı ile hazırlanan kauçuk (n-ZnO) vulkanizasyonlar ile geleneksel çinko oksit (ZnO) kullanılarak elde edilen vulkanizasyonların etkisini yüzey alanı açısından kıyaslamışlardır. Nitril kauçuğun daha yoğun bir çapraz bağlanma ve gelişmiş bir mekanik özellik gösterdiğini ifade etmişlerdir. Fakat nitril çinko parçacıklarının parçacık boyutunu ve spesifik yüzey alanını çapraz bağ verimliliği ile açıklayan bir sonuç bulamamışlardır [30].

Kauçukta dolgu malzemelerinin kullanım amacı kauçuğun kopma dayanımı yırtılma ve aşınma dayanımı gibi mekanik özelliklerinde güçlendirme etkisi yapmaktır. Diğer amaçlarından biri ise dolgu maddesi olarak iyileştirici etki ve ucuz yan ürün olarak tercih edilmesini sağlamaktadır [31]. Bu nedenle lignoselülozik (odun ve tarımsal hammaddeler) ve protein içeriği yüksek (gübre, hayvan tüyü, kılı ve kemikleri vd.) hammaddelerden piroliz yöntemiyle biyokömür üretimi yapılmıştır [32,33]. Karbon siyahına alternatif olarak NR matrisli kauçuklarda biyokömür kullanılmış fakat gerilme direnci ve tokluğu gibi mekanik özellikleri bakımından karbon siyahı ile güçlendirilmiş kauçuk matristen % 50 daha düşük bir değer bulunmuştur [34,35].

Biyokütle ile yapılan diğer bir çalışmada, tavuk tüyü unu ve kanola proteininden, 700 °C' de, 50 °C/dk ısıtma hızında ve farklı atmosfer koşullarında (N₂, CO₂ ve buhar) biyokömür üretimi yapılmıştır. Protein bazlı ürünler üretildikten sonra biyokömür numuneleri SBR kauçuk ve diğer kimyasallarla karıştırılmıştır. Daha sonra N772 karbon siyahı ilave edilen SBR matrisli kauçuklarla karşılaştırma yapılmıştır. Sonuç olarak biyokömür örnekleri N772 karbon siyahına göre düşük performans göstermiş olsa da, gerilme ve kopma uzamaları bakımından sırasıyla % 115 ve % 195'ten fazla iyileşme gösterdiği rapor edilmiştir [36].

Bu bölüme kadar mineral bazlı bileşiklerin veya tarımsal atıkların doğal ve sentetik kauçuklarda dolgu malzemesi olarak kullanıldığı örnekler verilmiştir. Verilen örneklerde kauçuk karışımların fiziksel ve mekanik özellikleri kıyaslandığında, kullanılan dolguların işlevinin petrol türevli dolgulara göre yetersiz kaldığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle bilim insanları tarımsal kökenli, sürdürülebilir, ekonomik farklı dolgu malzemesi olarak aktif karbonlara yönelmişlerdir. Aktif karbonlar kömür, petrol gibi ürünlerin yanında son yıllarda genellikle fındık-fıstık kabukları, meyve çekirdekleri, selüloz, lignin, odun talaşı gibi tarımsal atıklardan üretilmektedir [37].

Aktif karbonları ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde üretilen aktif karbonların özelliklerini, kullanılan hammadde, kimyasal ajanlar ile tercih edilen fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemlerinin belirlediği görülmektedir. Aktivasyon işlemi kimyasal aktivasyon metodu ile yapılabildiği gibi, su buharı ve karbondioksit gibi oksitleyici gazlar ile önce karbonizasyon daha sonra fiziksel aktivasyon yöntemi ile de yapılabilmektedir [38]. Bambudan aktif karbon elde etmek için yapılan bir çalışmada, fiziksel aktivasyon yöntemi aktif karbonun gözenek yapısını, yüzey alan gelişimini, gözeneklilik verimini ve yanma süresini önemli ölçüde etkilemiştir [39]. Li ve ark. gözenekli yapıya sahip kenevir bitkisinden aktif karbon üretmek için fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ve farklı aktive ajanlarıyla (ZnCl₂, CO₂) iki yöntem arasında kıyaslama yapmışlardır. Kimyasal aktivasyon yöntemi (ZnCl₂) ile üretilen aktif karbonların yüzey alanı, gözeneklilik ve gaz adsorpsiyon özellikleri, fiziksel aktivasyon yöntemine göre daha iyi sonuçlar vermiştir [40].

Cheng ve arkadaşlarının farklı sıcaklık parametreleri kullanarak yaptıkları çalışmada ise, pamuk sapının fosforik asit (H_3PO_4) ile 300, 350, 400, 450, 500, 600 ve 700 $^{\circ}C$ sıcaklıklarda emprenye edilmesi sonucunda aktif karbonların yüzey alanlarının $572.92 \text{ cm}^2.g^{-1}$ 'den $1424.41 \text{ cm}^2.g^{-1}$ 'e arttığını ve 600 $^{\circ}C$ de ise $1342.93 \text{ cm}^2.g^{-1}$ yüzey alanı ile mükemmel bir yüzey elde ettiklerini rapor etmişlerdir [41].

Heidari ve arkadaşlarının yaptıkları deneysel çalışmada, Okaliptüs ağacından aktif karbon hazırlamak için kullandıkları potasyum oksitinin (KOH) yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi açısından en iyi aktif ajan olduğunu bulmuşlardır. Çünkü lignoselülozik malzemelerin iç yüzeyinde bulunan ara katmanların kullanılan kimyasal bileşikler yardımıyla iç yapının büzülmesini engellediğini düşünmektedirler. Fosforikasit (H_3PO_4) aktivasyonu durumunda ise, asit ve türevlerinin (polifosforik asit) ahşabın fonksiyonel organik bileşeni ile etkileşime girdiğini ve gözenekliliğe etki ettiğini bulmuşlardır. Bu yüzden büyük boyutlu mezo gözeneklerin oluşumunda fosforik asitin etkisi daha fazla olmaktadır. Çinko klorürün ($ZnCl_2$) ise mikro gözenek etkisi küçük ve tek düze boyutlarda olmuştur [42].

Timu ve arkadaşlarının tarafından yapılan benzer bir çalışmada ise, meşe ağacı hamurundan kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi yapılmıştır. Aktif karbon üzerinde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, çinko klorürün aktif karbon üzerindeki mikro gözenek hacminin fosfarik asite göre daha iyi olduğu sonucunu elde etmişlerdir [43]. Verilen örneklerden de görüldüğü gibi hammadde, kullanılan ajanlar ve yöntemler arasındaki parametreler değiştikçe üretilen aktif karbonun yüzey özelliklerinin değiştiği görülmektedir. Bu nedenle aktif karbonlarla ilgili yapılan literatür çalışmaları tablo haline getirilmiştir. Tablo 1.a ve 1.b'de tarımsal ürünler ve farklı aktivasyon ajanları kullanılarak elde edilen aktif karbonların yüzey alan (m^2/g) sonuçları verilmiştir.

Tablo 1.a. Farklı öncülerden elde edilen aktif karbonların yüzey alan değerleri(m²/g)[44].

Öncü madde	Aktivite ajanı	Yüzey alanı	Öncü madde	Aktivite ajanı	Yüzey alanı	Öncü madde	Aktivite ajanı	Yüzey alanı
Hint İnciri	HNO ₃	5	Palmiye yağı	KOH	1630	Fındık	KOH	1700
Sisal	ZnCl ₂	616	kabuğu			kabuğu		
Atık çay	K ₂ CO ₃	1722	Muz	KOH	2086	Palmiye yağı	H ₂ SO ₄	928
Hindistan cvz. özü	KOH	505	Şeftali çekirdeği	ZnCl ₂	1425	b.myve demti lifi		
Kenevir	HNO ₃	1250	Portakal	H ₃ PO ₄	1056	Buğday samanı	NaOH	970
Okaliptüs ağacı	KOH, NaOH	2000 3167	Greyfurt	KOH	1533	Choerospondiasaxillaris	NaOH	1002
Posidonia oceanica	H ₃ PO ₄ KOH ZnCl ₂ H ₂ O ₂	946 762 503 60	Hurma sapı	KOH H ₃ PO ₄	947 1100	Okaliptüs ağc.,Kayın odunu	KOH	2120, 2460
Şeftali çekirdeği	H ₃ PO ₄	1225	Keten, Kenevir, Keten	ZnCl ₂ ZnCl ₂ H ₃ PO ₄	2450 1250 1200	Okaliptüs ağc.,Kayın odunu	NaOH	2415, 2835
Agave küspesi	ZnCl ₂	1281	Skyfruit husk	H ₃ PO ₄	1211			
Hint keneviri	KOH	2192	Arpa	ZnCl ₂	1445	Şeftali çekirdeği, çam fst.	FePO ₄ CaHPO ₄	2160 1418
Zeytin çekrdği.	H ₃ PO ₄	990	Kestane	H ₃ PO ₄	783	kabk,fıstık kabuğu	FePO ₄	1919
Çin köknar	H ₃ PO ₄	1589	Üzüm çk.yağ.	KOH	1860	Enteromorph arolifera	NaAlO ₂	1374.3
Hind.cevizi lifi	ZnCl ₂	540	Kahve	ZnCl ₂	890	Palmiye çiçeği	H ₂ SO ₄	10
Phoenix dactylifera L.	KOH	1471	Elma posası	H ₃ PO ₄	1004	Çavdar samanı	KOH	2200
Çin Köknar	H ₃ PO ₄	1910	Hurma çek.	H ₃ PO ₄	1100	Vetch	ZnCl ₂	1287
			Hindistan cevizi özü	ZnCl ₂	910	Mısır k.	KOH	3054
						Paulownia çiçeği	KOH	1471
						Mısır k.	ZnCl ₂	767
						Agar	KOH	2118

Tablo 1.b. Farklı öncülerden elde edilen aktif karbonların yüzey alan değerleri(m²/g)[44].

Öncü madde	Aktivite ajanı	Yüzey alanı	Öncü madde	Aktivite ajanı	Yüzey alanı	Öncü madde	Aktivite ajanı	Yüzey alanı
Prosopis ruscifolia	H ₃ PO ₄	1638	Sarı çam	H ₃ PO ₄	1093	Mantar pano	KOH	1065
Çam	K ₂ CO ₃	1509	Hind.cev .kabuğu	H ₂ O ₂ ZnCl ₂	2050 696	Sütleğen	K ₂ CO ₃	1079
Çin köknar	H ₃ PO ₄	2518		H ₃ PO ₄		Tütün	HNO ₃	1104
Fıstık kabukları	H ₃ PO ₄	751	Ot yosunu	KOH	3332	Nişastadan zengin muz	H ₃ PO ₄	2068
Jatrofa ağacı	KOH	1305						
Patates atık	ZnCl ₂	1052	Erik çekirdeği	H ₃ PO ₄	417	Çay atığı	H ₃ PO ₄	1398
Soyayağı kek	K ₂ CO ₃	1353	Jakranda		326			
Carnauba palmye yaprakları	CaCl ₂	431	İrlanda yosunu	KOH	2502	Söğüt catkins	KOH	1586
Albizia lebeck	KOH	1824	Jelatin ,nişasta	KOH	1957	Zeytin çek.	ZnCl ₂	1860
Palm çekirdeği kabugu	KOH	727	Arundodonax Linn	KOH	1065.3	Hurma çek.	FeCl ₃	780
Fıstık kabuğu	K ₂ CO ₃ /Fe ₃ CO ₄	1236	Mısır koçanı	H ₃ PO ₄	960	Kayırsive Şeftali çek.	H ₃ PO ₄	1740
Flamboyant pods	NaOH	2463	Çam fist.kabğu	KOH	2207	Zeytin çekirdkleri	KOH	587
Pamuk sapları	KOH	1311	Hind.ceviz.kabuğu	ZnCl ₂	2450	Zeytin çek.	H ₃ PO ₄	1014
Pirinç	KOH	3263	A.elma kabuğu	H ₂ SO ₄	1898			
Agave Sisalana	H ₃ PO ₄ ZnCl ₂	1086, 1765	Ananas Coffee endocarp	ZnCl ₂ KOH	915 893	Elaeagnus angustifolia Tohum	ZnCl ₂	697
			Portakal	K ₂ CO ₃	1215	Meyan kökü kalıntısı ve antep fıstığı kabuğu karışım	ZnCl ₂ H ₃ PO ₄	1492 1017

Polimer matrisli kompozit malzemelerde ve elastomer malzemelerde kullanılan alışıla gelmiş dolgu malzemelerin yerine doğa dostu olan alternatif dolgu olarak kullanılan aktif karbonlarla ilgi literatür çalışması şu şekildedir;

Lay ve arkadaşlarının yılında yaptıkları çalışmada; aktif karbon üretmek için yöreye özgü Teco yapraklarını 550 , 700 , 900 , 1000 °C 'de piroliz işleminden sonra, toz haline gelen kurumuş yapraklardan fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun karbon oranı % 82,58 ve yoğunluğu 1,588 g. cm⁻³ bulunmuştur. SMR L tipi kauçuğa aktif karbon ve karbon siyahı (% 5, % 10, % 15) oranlarında ilave edilerek 6 farklı bileşik hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlardan; kauçuğa karıştırılan her iki dolgu malzemesi maksimum torku artırmış, kauçuk kompozitlerin yanma süresini ve sertleşme süresini azaltmıştır. Vulkanizasyon sonrası karşılaştırmalı test sonuçlarında ise içinde %15 aktif karbon olan kauçuğun çekme dayanımının yüzde 8 arttığı, kopma uzaması ve çapraz bağ yoğunluğunun ise sırasıyla %5 ve %24 azaldığı görülmüştür. Genel itibariyle üretilen aktif karbonun karbon siyahına alternatif, maliyeti uygun malzeme olduğu ve umut vaat ettiği sonucu elde edilmiştir [45].

Münirah ve arkadaşlarının bambu ağacından yaptıkları bir çalışmada ise öğütülmüş bambu 650 °C sıcaklıkta karbürüze edildikten sonra kimyasal aktivasyon yöntemiyle (KOH) aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbon SBR matrisli kauçuklara (% 10, % 20, % 30, % 40, % 50) oranlarında eklenmiştir. Deney sonuçlarına göre; dolgu maddesi yüzdesi arttıkça sertlik ve çapraz bağ yoğunluğu artan bir eğilim gösterirken, elastik özelliği dolgu malzemesindeki artıştan olumsuz etkilenmiştir. Mekanik özelliklerinden kopma dayanımı ve kopma uzamasında dolgu maddesi arttıkça değerlerde iyileşmeler görülmüştür [46].

Patil ve arkadaşlarının otomobil sektöründe kullanılmak üzere PVC/NBR karışımına ticari aktif karbon ve lignoselülozik malzemeler olan fındık kabukları, hindistan cevizi kabukları ve hindistan cevizi yapraklarından kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbon ilave etmişlerdir. Elde edilen karışıma petrol şişme (ASTM standard D-471-98) testi uygulamışlar ve deney sonuçlarını ticari aktif karbonla kıyaslamışlardır. Hindistan cevizi kabuğu bazlı aktif karbon dolgulu NBR kompoziti sertlikte en az sapma, fındık kabuğu dolgusundan elde edilen aktif karbon ise en az yoğunluk sapması göstermiştir. Mekanik özellikleri incelendiğinde ise dolgu maddeleri hindistan cevizi kabuğu ve ceviz kabuğu olan

aktif karbonla doldurulan NBR kompozitin kopma dayanımı, ticari aktif karbon ve NBR kauçuğa göre daha iyi olduğu rapor edilmiştir [47].

Nooun ve arkadaşlarının yaptıkları yeni bir çalışmada biyokompozit bazlı ambalaj köpüğü levhalarını yaş meyvenin raf ömrünü uzatmak için Hom Thong muz cinsi üzerinde kullanmışlardır. Öncelikle Dunlop yöntemiyle geri dönüşüm kaynaklarından elde edilen doğal kauçuk, aktif karbon, pirinç nişastası ve ilave katkı malzemeleri basit mutfak robotuyla her bir malzeme arası en az 2'şer dakika olacak şekilde karıştırılıp jel haline getirilmiştir. Köpük haline gelen karışım kalıba dökülerek fırında 100 °C 'de kürlendikten sonra sertleşen köpük malzemesi üzerindeki kalıntılardan kurtarmak için yıkama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen biyokompozit malzemesi 24 saat boyunca 60 °C kurutulmuştur. Muz hasatı sonrası ortaya çıkan etilen gazı (C₂H₄) günler süren taşıma veya depolama işleminde meyvenin çürümesini hızlandırmaktadır. Bozunmanın önüne geçmek için muzların etrafı üretilen köpük levhalarla (%0, %5, %10, %15, %20 oranında aktif karbon olan) çevrilmiş 12 gün boyunca muzların fiziksel görünüşleri gözlenmiştir. Deney sonucunda içinde %15 aktif karbon bulunan köpüğün gözenekleri sayesinde etilen gazını en verimli şekilde absorpladığını gözlemlemişlerdir. Bu yöntemin muz gibi yaş meyve taşımacılığı ve depolama işlemlerinde süre ve dayanıklılık için kullanılması tavsiye edilmiştir [48].

Vinayagam ve arkadaşları Hindistan'da yetişen kauçuk incir ağacı yapraklarını suyla yıkama, kurutma, işleminden sonra toz haline getirmişlerdir. Altı saatlik yaşlandırma aşamasına geçmeden önce 5 g toz, 5 mL ortofosforik ile desteklemişler toz haline gelen yaprakları sodyum bikarbonat ile ıslattıktan sonra pH'ı 7 oluncaya kadar yıkamışlardır. Etüv fırınında 400 °C 'de ısıtılardan sonra elde edilen ürünü 100 °C 'de bir gün boyunca fırında kurutarak aktif karbon (RFAC) elde etmişlerdir. Elde edilen aktif karbon ve demir oksit nanoparçacıkları ile (RFAC@Fe₂O₃) kompozitini oluşturmuşlardır. Tetrasiklin suda bulunan antibiyotik bakterilerine verilen genel isimdir. Araştırmacılar bu zararlı maddeyi sudan uzaklaştırmak için ürettikleri kompozit malzemeyi kullanmışlardır. Yapılan FE-SEM-EDX, VSM, FT-IR, XRD, XPS ilaveten BET analiz sonuçlarına göre gözenek genişliği, yüzey alanı, fiziksel özellikleri ve kullanılabilirliği bakımından nanakompozitten (RFAC@Fe₂O₃) mükemmel sonuçlar elde etmişlerdir. Adsorpsiyon özelliğinin geliştirilerek diğer kirleticiler içinde kullanılmasının uygun olacağını tavsiye etmişlerdir [49].

Bu çalışmada ana matris olarak kullanılan NR/SBR kauçuğa dolgu malzemesi olarak atık kağıttan üretilen aktif karbonu kütlece %5, %10, %15 ve %20 oranlarında ilave ederek mekanik ve karakteristik özelliklerine etkisi araştırılmıştır.



3.AKTİF KARBON

3.1. Aktif Karbon Tarihçesi

Aktif karbonun insanlık tarihinde ne zaman ve nasıl kullanılmaya başlandığını doğru bir şekilde tahmin etmek son derece zor olmuştur. Tarihte bilinen ilk kayıt M.Ö 3750 senelerine kadar dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretimi için çinko, kalay ve bakırın indirgenmesinde gözenekli yapısı nedeniyle aktif karbon olarak odun kömürü kullanmışlardır [44]. Odun kömürünün tıp alanında kullanıldığına dair bilgiler M.Ö 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde daha sonrasında Hipokrates kayıtlarında görülmüştür. Hipokrates kayıtlarına göre odun kömürü, suyun filtrelenmesinde, kötü koku ve tadın giderilmesinde, epilepsi gibi hastalıklarda tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır [50].

Aktif karbonların endüstriyel anlamda ilk kullanımı 18.yüzyılın sonlarına doğru İngiltere’de şeker endüstrisinde renk giderici aktive edici ajan olarak kullanılmasıdır. Daha sonra 1854 yılında ilk büyük ölçüde gaz uygulamalarında adsorban olarak aktif karbon kullanılmıştır. Londra belediye başkanı şehirdeki kötü kokuyu ortadan kaldırmak için odun kömürü filtrelerini şehrin kanalizasyon sistemine yerleştirmiştir. Aktif karbonun bu uygulamasının başarılı olmasından yaklaşık 20 yıl sonra kimyasal endüstride zehirli gaz olan cıva buharının solunmasını önlemek amacıyla karbon filtreli gaz maskeleri yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır [50].

Aktif karbonların hızlı gelişimi özellikle 1950 ’ler den sonra dünyadaki savaşların bitmesi ve artan nüfus etkisiyle çevresel sorunları çözmek ve temiz içme suyu kaynaklarındaki kokuyu gidermek, hava kalitesi kontrolü, enerji depolama ve değerli kimyasalların ekonomik geri dönüşümünü sağlamak amacıyla aktif karbon kullanılmıştır. Kömür ve petrol kaynaklı ürünlere ilaveten son yıllarda odun parçaları, saman, otsu atıklar gibi lignoselülozik hammaddeler ile odun, hindistan cevizi kabukları, zeytin çekirdeği ve kayısı, hurma çekirdeği gibi meyve çekirdekleri kullanılmaya başlanmıştır. Küresel ölçekte en fazla kullanılan odun ve hindistan cevizi kabuklarından yıllık olarak 300 bin tondan fazla aktif karbon üretimi gerçekleşmektedir [51]. Fakat üretilen bu miktar aktif karbon talebinin sadece çok az miktarını karşılamaktadır. 2015 yılından elde edilen verilerde 12,804,000 ton yıllık aktif karbon tüketim talebinin olduğu rapor edilmiştir [52].

Türkiye’de ise 1930 yılında Makina Kimya Endüstrisinin (MKE) kurduğu fabrikada, ham madde olarak ardıç katranı kullanılarak aktif karbon üretilmiştir. Elli yıl sonra fabrika teknolojik gelişmelere göre yenilenmediği için imkansızlıklardan dolayı kapatılmıştır. MKE kurumu ihtiyaca göre aktif karbon ithal etmeye başlamıştır. Türkiye’de aktif karbon kullanımı genellikle sanayi tesislerinin atık sularındaki fenoller vb. zararlı maddelerin uzaklaştırılmasında, içme suyunun arıtılmasında, şeker fabrikalarında solüsyonlarda renk giderici olarak ve tıp alanında ilaç zehirlenmelerinde ilacın adsorplanmasında yaygın bir biçimde kullanılmaktadırlar [53]. Son yıllarda atılım gerçekleştirdiğimiz savunma sanayisinde askeri amaçla aktif karbon kullanımı öne çıkmaktadır.

3.2. Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbonlar fiziksel ve kimyasal özellikleri ile karakterize edilirler. Bu özellikler; yüzey alanı, gözenek hacmi, adsorpsiyondur.

3.2.1. Yüzey alanı

Aktif karbonun yüksek iç yüzey alanına ve hacme sahip olması en önemli fiziksel özelliği olarak değerlendirilmektedir. Aktif karbonun aktifleştirilmiş iç yüzeyi genellikle Brunauer Emmett Teller (BET) yöntemi ile belirlenmektedir. Bu yöntemde adsorplanan madde olarak genellikle azot ya da helyum gazları kullanılır. Üretilen aktif karbonun gözenek hacmi, gözenekliliği ve aktif yüzey alanı ile ilgili bilgiler elde edilmektedir. Genelde $500-2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ yüzey alanına sahip aktif karbonlar ticari ürün olarak kullanılırken, sentetik kaynaklı aktif karbonlar ise $3500-5000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ yüzey alanına yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip oldukları için özel amaçlı kullanılmaktadır [54,55].

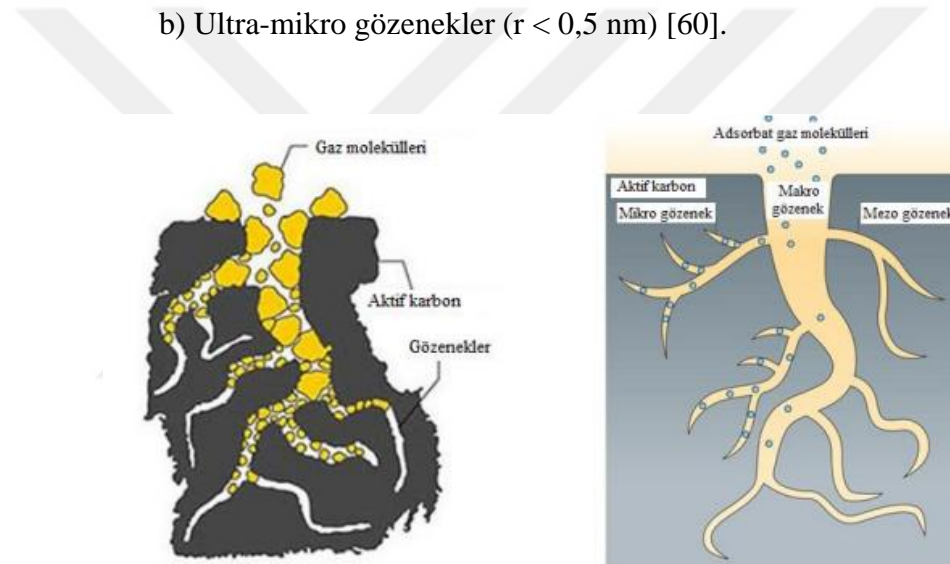
3.2.2. Gözenek hacmi

Aktif karbonun yüzeyinde oluşan boşluk, kanal veya yarıklar genel ifadeyle aktif karbon yüzeyinde gözenekli yapı oluşturmaktadır [56]. Aktif karbon oluşumu sırasında karbonizasyon veya aktivasyon işleminden sonra birçok gözenek yapısı şekillenir [57,58]. İlk olarak H_2O gibi küçük moleküllerin uzaklaşmasıyla katı yüzeyde mikro gözenekler, CO_2 gibi gaz halinde uzaklaşan maddelerde ise katı faz içinde oluşan iç basınç nedeniyle mikro kanalları oluştururlar. Bu değişimler sırasında ana yapı da bozulma olmadığı gibi karbon

olmayan atomların uzaklaşmasıyla selülozik yapı daha kararlı grafitik yapıya dönüşmektedir. Fakat oluşan karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermekte ve katılar yüzeyde rastgele dağıldığı ve belirli düzenli yapıya sahip olmadığı için modellenememektedir [56].

IUPAC'in sınıflandırmasına göre; (International Union of Pure and Applied Chemistry) aktif karbonu oluşturan gözenekler, boyutlarına göre farklı adlandırılmaktadır [59].

- 1) Makro gözenekler ($r > 50$ nm)
- 2) Mezo gözenekler ($2 < r < 50$ nm)
- 3) Mikro gözenekler ($r < 2$ nm)
 - a) Süper-mikro gözenekler ($1 < r < 2$ nm)
 - b) Ultra-mikro gözenekler ($r < 0,5$ nm) [60].



Şekil 3.1. Aktif karbondaki bulunan gözenek yapıları [61].

3.2.3. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak yüzeyle bütünlük sağlamasına adsorpsiyon denir [62]. Aktif karbonların iç yapılarında mikro, makro ve mezo gözeneklerinin olması ve geniş yüzey alanına sahip olmaları aktif karbonların karbon yapıları adsorbent olarak kullanılmasında avantajlar sağlamaktadır [63]. Bu işlem için genellikle odun, kömür, linyit ve hindistancevizi kabuğu gibi karbonca zengin ve maliyetli olmayan malzemelerden aktif karbonlar üretilmektedir [64].

Aktif karbonların fiziksel yapılarının yanında yüzey kimyaları da adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir [65,66]. Azot içeren fonksiyonel gruplar, karbon yüzeyinin elektrik iletkenliğini artırabilir ve karbon yüzeyleri ile karşı yüzeydeki moleküller arasındaki etkileşimleri kolaylaştırabilirler [67]. Selüloz, mısır püskülü, meyve kabukları gibi bitkisel kaynaklı aktif karbonlar da bulunan fonksiyonel gruplar aktif karbonun uç bölgesinde bulunur ve ph derecesine göre asitliği veya bazikliğini belirler. Adsorpsiyonda ph etkisi aktif karbon yüzeyindeki bileşenlerin iyonizasyon derecesini belirlemede etkili olmaktadır [68]. Adsorpsiyon için kullanılacak karbonun molekül boyutunun adsorplanacak maddeye kıyasla büyük ve gözenek yapısının fazla olması istenilen bir özelliktir [69].

3.3. Aktif Karbon Türleri

Aktif karbonları yüzey alanı, gözenek hacmi, adsorpsiyon kapasiteleri gibi özelliklerine göre sınıflandırmak çok zor ve karışık bir işlemdir. Aktif karbonlar uygun hammaddelerden fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemine üretilmiş, boyutlarına göre mm cinsinden sınıflandırılmıştır.

3.3.1. Toz aktif karbonlar



Şekil 3.2. Toz aktif karbon [1].

Toz aktif karbonların tanecik boyutu 0,18 mm den küçüktür. Su arıtımında, sıvı ve gaz fazlı ortamlarda iyi bir absorbent olarak kullanılmaktadır [70]. Toz aktif karbonlar doğal organik maddeler içinde iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Membran kirlenmesini azaltmak ve performansını artırmak için kullanılmaktadır [71–73]. Arıtma işlemlerinde kullanılan toz aktif karbonun tekrar kullanımını ekonomik olarak pahalı olduğu için yeniden kullanılmamaktadır [74].

3.3.2. Granül aktif karbonlar



Şekil 3.3. Granül aktif karbon [1].

Granül aktif karbonlar 0,2-5 mm boyutlarında şekilsiz, düzensiz granüllerden oluşmaktadır. Hindistan cevizi, talaş, kömür gibi maddelerin parçalara ayrılmasıyla elde edilir [74]. Toz aktif karbonlara göre boyutu büyük dış yüzey alanı küçüktür. Birinci dünya savaşından sonra kullanılmaya başlanılmıştır. Gaz fazı uygulamalarında özellikle sanayi tesislerinde havalandırma sistemlerinde, gazları saflaştırmak için özel karbon filtreleri kullanılmaktadır [74].

3.3.3. Pellet aktif karbonlar



Şekil 3.4. Pellet aktif karbon[1].

0,8-5 mm çapında basınç uygulanılarak silindirik yapısını görünümünü almıştır. Mekanik özelliği ve düşük toz içeriği olması nedeniyle gaz fazı uygulamalarında kullanılması uygundur [69].

3.3.4. Küresel aktif karbonlar

Polimer, reçine, etilen ya da petrol, kömür katranının yüksek sıcaklıklarda aktive edilmesinden küresel aktif karbonlar üretilir. Düşük toz ve kül içeriğine sahiptir. Tanecik

yapısı 0,2 ile 1 mm arasında, yüksek dayanıklılığa sahiptir. Görünümü küre şeklinde olduğu için gaz adsorplama yaparken tüm yüzeyini kullanmamaktadır. Bu özelliği sayesinde adsorplama işleminden yüksek verim alınmakta, geçirgenliği de en üst düzeyde olmaktadır. Kimyasal, biyolojik, nükleer gibi tehlikeli görevlerde kullanılan gaz maskelerinde filtreleme görevi görmektedir [75].

3.3.5. Emprenyeli aktif karbonlar

Genellikle sülfür, potasyum iyodür, potasyum karbonat ve gümüş gibi kimyasal adsorbanlar ile kullanılmaktadır. Kullanım alanları, içme suyu arıtımında, koku gideriminde, depolama ve kanalizasyon gazlarının gideriminde, sülfür dioksit ve hidrojen sülfürün uzaklaştırılmasında, hem sıvı hem gaz uygulamalarında etkili olmaktadır [76].

3.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Tarımsal Hammaddeler



Şekil 3.5. Aktif karbon üretiminde kullanılan tarımsal kökenli çeşitli yan ürünler [70].

Tarımsal atıkların yüksek adsorpsiyon kapasitesi, mekanik mukavemetinin olması ve düşük kül içeriğiyle aktif karbon üretiminde maliyeti bakımından uygun hammaddelerdir [77]. Literatürde birçok tarımsal atıktan aktif karbon üretimi yapılmıştır. Özellikle lignin içerikli hammaddelerde karbon içeriği %35-40 aralığında, uçucu madde oranı ise %58-60 oranındadır. Oluşan aktif karbonun özelliği yumuşak büyük gözenekli ve

hacimli olduğu için sıvı faz adsorpsiyonu uygulamalarında kullanılmaktadır. Diğer bir örnekte ise findık kabuğu gibi sert hammaddenin karbon oranı % 40-45, uçucu madde oranı ise %55-60 bandındadır. Oluşan aktif karbon yapısı sert büyük mikro gözenek hacimli olduğu için buhar fazı uygulamalarında kullanılmaktadır [78]. Görüldüğü üzere iki örnekte tarımsal kökenli olmasına rağmen karbon oranı, gözenek yapısı ve kullanım alanlarında farklılıklar görülmektedir.

Fosil ve tarımsal kökenli hammaddelerde mineral içeriğinin yüzde üçten fazla olması aktif karbon üretimi için uygun görülmemektedir. Odun ve kömür için yüzde iki , turba için yüzde bir ve iki arasında istenmektedir [78]. Aktif karbon üretimi seçiminde mineral içeriğinin az olmasının yanında ürünlerin çürüme bozulma ihtimaline karşı depolama özelliklerine dikkat edilmesi, ucuz ve kolay temin edilmesi, kolay işlenebilmesi gibi özellikler aranmaktadır [79].

3.5. Atık Kağıt Hakkında Genel Bilgiler



Şekil 3.6. Atık kağıt [80].

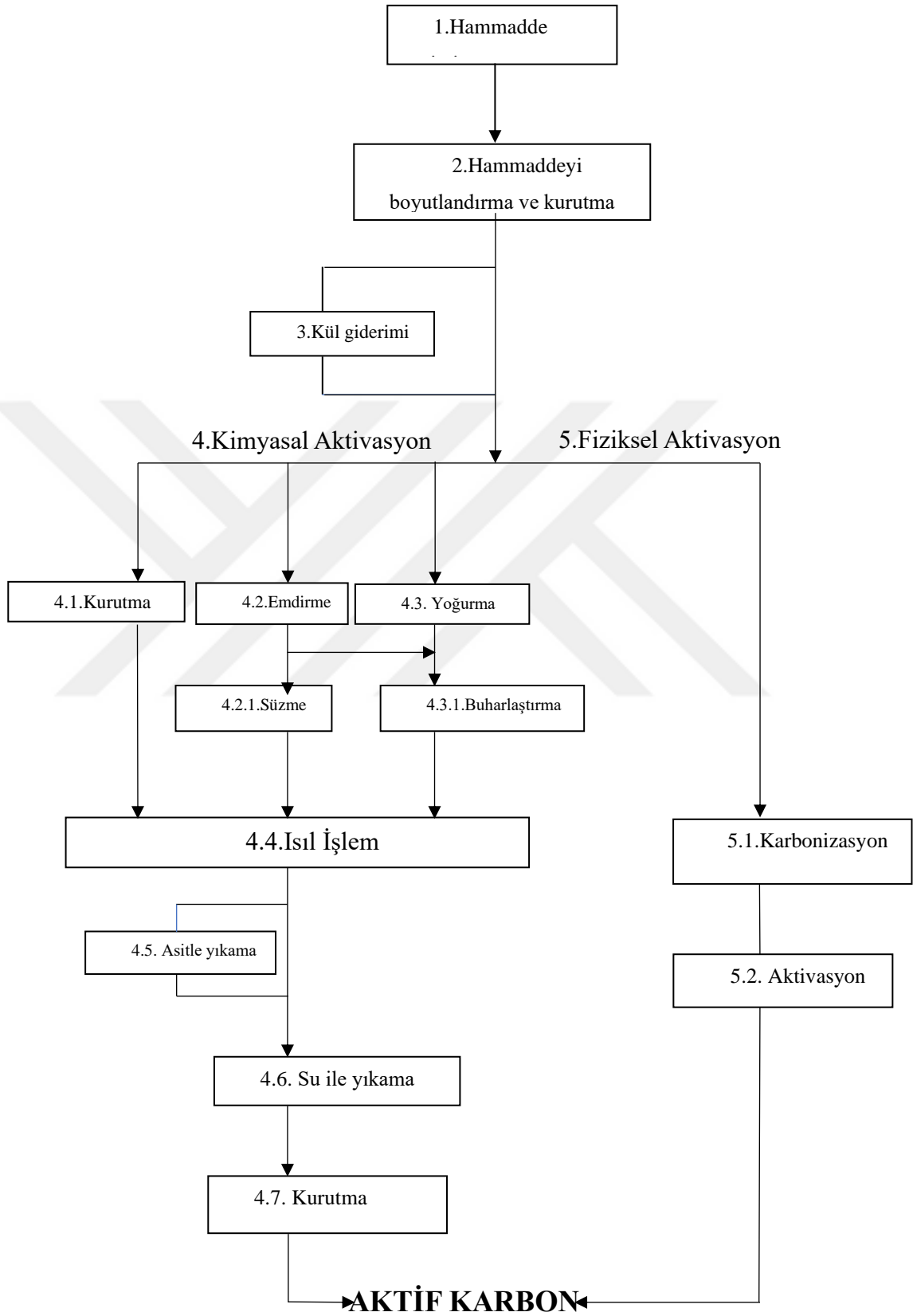
Kağıt üretiminde odun ve çok yıllık bitkilerin kullanımına ek olarak diğer bir yöntemde atık kağıdın yeniden değerlendirilmesidir. Genel olarak kullanımını tamamlamış her türlü kağıt, karton ve mukavvalara atık denilmektedir [81]. Resmi verilere göre 1,2 ton kullanılmış kağıdın geri dönüşümü için 1,2 ton su 2800 kW/sa elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Bir ton kağıdın üretilme aşamasında 2,4 ton odun, 440 ton su, 7600 kW/sa elektrik enerjisi kullanıldığını düşündüğümüz zaman atık kağıdın tekrar kullanılmasının hem çevre hem de ekonomik olarak gerekli olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bir ton atık kağıdın geri dönüşümünden 17 adet yetişmiş çam ağacının kesilmesine, 40 tona yakın su tüketilmesine, üretim sırasında kullanılan zararlı kimyasal maddelere ihtiyaç kalmamaktadır. Atık kağıt

kullanımında Avrupa %70-75 seviyelerinde iken Türkiye de bu oran biraz daha yavaş ilerlemekte %40 oranında atık kağıdın geri dönüşümü sağlanmaktadır [82]. Türkiye genelinde kağıt tüketiminin yıllık altı milyon civarı olduğu düşünüldüğünde bu oran çok düşük seviyelerde kalmaktadır. Dünyamızın hızla yaşlandığı ve iklim krizinin doğal afetlerle kendini gösterdiği bu dönemde geri dönüşüm ekonomisine ve yeşil çevre bilincine öncelik vermemiz gerekmektedir.



3.6. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

Şekil 3.7' te Fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre aktif karbon şeması verilmiştir.



Şekil 3.7. Aktif karbon üretim şeması [55].

Kullanılacak hammaddenin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, uygulanacak aktivasyon yöntemleri ve işlem basamakları üretilen aktif karbonun gözenek boyutunun ve adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesinde etkili olmaktadır [83]. Gözenekli ve yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde edebilmek için fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon yöntemlerinden yararlanılmaktadır [55].

3.6.1. Karbonizasyon

Karbonizasyon kömür veya lignoselülozik hammaddelerin karbon içeriğini zenginleştirmek için oksijensiz ortamda ısıl işleme (piroliz) tabi tutulmasıdır. Öncelikle hammadde içerisinden nem, düşük molekül ağırlıklı gazlar, ardından hafif aromatik bileşiklerden benzen ve türevleri son olarak hidrojen gazı (H₂) ortamdan uzaklaşır. İşlemlerden sonra elde kalan ürün karbon içerikli kömürdür. Tarımsal hammadde kullandığımızda da elde edilen son üründe odun kömürü (char) olacaktır. Karbonizasyon işlemi süresince katı ürün oluşumunu etkileyen en önemli işlemlerden biri karbonizasyon sıcaklığı ve ısıtma hızıdır. Isıtma hızıyla katı ürün verimi ters orantılıdır. Sonuç olarak yüksek sıcaklık, kül ve sabit karbon içeriğini artırırken, uçucu madde miktarını azaltacaktır. Daha saf kömür içeriğine sahip olunacak fakat aynı zamanda bu durum verimin düşmesine neden olacaktır [44].

Karbonizasyon sırasında en son ulaşılan sıcaklık ürün verimini etkilediği için sıcaklık değerlerini üç aralığa bölmüşlerdir. Düşük sıcaklık karbonizasyonu 600 °C' ye kadar ulaşılan sıcaklıkta, 900 °C'de olanlara orta sıcaklık ve son olarak 900 °C'den yüksek sıcaklık değerlerinde yapılan işlemede yüksek karbonizasyon sıcaklığı adı verilmiştir [84]. Bu sıcaklıklar kullanılan hammaddeye ve yöntemeye göre farklılık göstermektedir.

3.6.2. Aktivasyon

Aktivasyon işlemi karbonizasyon işlemi sırasında karbon içerikli yüzeyli yapıda oluşan gözeneklerin çapının artmasına ve katranla tıkanmış gözeneklerin açılmasına yardım eder. Bu işlemi yaparken de aktive edici kimyasallardan faydalanır. Tepkime sırasında komşu bağlar arasındaki duvarların yıkılması sonucu mikro gözenek genişliği azaltılırken, makro

ve mezo gözeneklilik artmaktadır. Fakat bu gözenek yapısındaki değişiklikler tepkime sırasında kullanılan kimyasal maddeye ve aktivasyon süresine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Aktivasyon süresi en az 15 dakika olup üst sınırı değişkenlik göstermektedir. Aktivasyonun, aktivasyon derecesi ve aktivasyon süresinin fazlalığı nedeniyle ekonomik bir işlem olduğu düşünülmemektedir [78].

Aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal olarak iki farklı yöntemle yapılmaktadır. Fiziksel aktivasyonda en fazla tercih edilen aktive ediciler CO₂ ve su buharıdır. Kimyasal aktivasyonda ise çinko klorür ve fosforik asit olmaktadır.

3.6.2.1. Fiziksel aktivasyon

Aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılan fiziksel aktivasyon yönteminin, kimyasal aktivasyon yöntemine göre daha eski bir uygulama olduğu bilinmektedir.

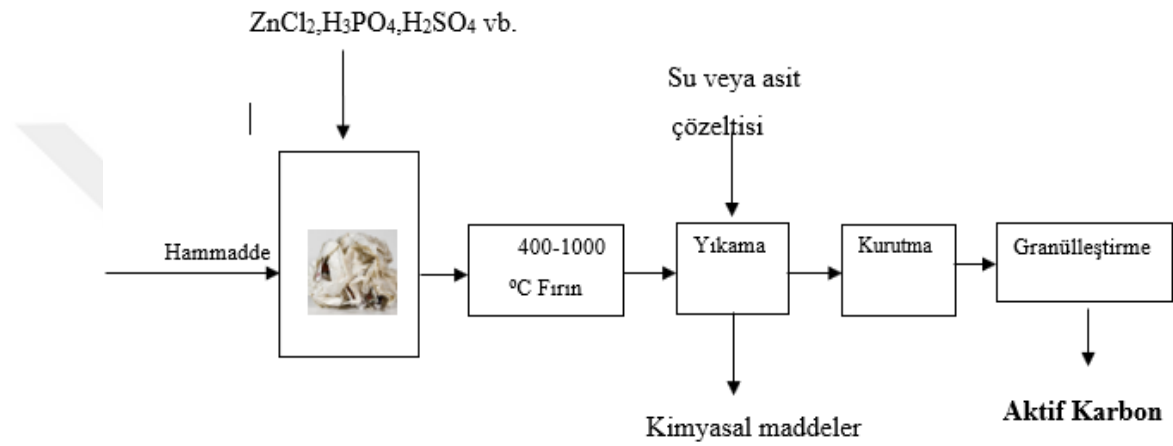


Şekil 3.8. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması [74].

Fiziksel aktivasyon yöntemi, karbonizasyon ve aktivasyon olarak iki aşamada gerçekleşir. İlk olarak karbonizasyon işlemi yapılır. Bu işlemde aktif karbondaki kullanılacak hammadde 600°C ile 650°C arası sıcaklıkta ısıtılarak işleme tabi tutulur. Bu sıcaklık derecesinde hammaddede bulunan uçucu bileşenlerin ve kullanılan hetero atomların uzaklaşmasıyla karbonca zenginleşen aktif karbonun iç bölgesi genişler, oksijen ve hidrojenle bağımsız ana yapı oluşturulur [85]. Karbonizasyon işleminden sonra fiziksel aktivasyon için aktivatör ajanları olarak karbondioksit ve su tercih edilir. Aktivasyon işleminde hava tercih edilmemesinin başlıca sebepleri sıcaklığın kontrol edilmesinin zor olması ve aktif karbon yüzeyinin yanması nedeniyle düşük karbon verimi elde edilmesidir [86]. Fiziksel aktivasyon işlemi 800°C -1000 °C sıcaklıkta, aktivatör ajanı olarak su buharı veya CO₂ gazının kullanılması ya da her ikisinin de kullanılmasıyla birlikte aktif karbon üretimi gerçekleştirilir

[87–90]. Fakat aktivator ajanı olarak su buharı (H_2O) ve CO_2 arasında seçim yapılması gerektiğinde CO_2 tercih edilir. Çünkü buhar aktivasyonunda buhar jeneratörüne ve ölçüm pompasına ihtiyaç duyulmasının aksine, CO_2 'nin temin edilmesinde doğrudan gaz tankı kullanıldığı için daha ekonomik olmaktadır [86]. Üretilen aktif karbonlar elekten geçirilerek iyi bir gözenek yapısı sayesinde, sıvı ve gaz fazındaki molekül ve iyonların adsorpsiyonu için kullanıma uygun hale getirilmektedir [91].

3.6.2.2. Kimyasal aktivasyon



Şekil 3.9. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması [92].

Dünya nüfusunun ve sanayileşmenin aynı paralellikte hızla artması, teknolojinin gelişmesinde önemli bir etken olmasına rağmen su, hava ve çevre kirliliği gibi problemleri de beraberinde getirmektedir. Bu sorunlara çare olmak için aktif karbonun adsorpsiyon özelliğinden faydalanılarak kömür ve bitkisel hammadde atıklarından kimyasal aktivasyon metoduyla aktif karbon üretilmektedir. Dünya çapında birçok araştırmacı aktif karbon üretmek için kimyasal aktivasyon yöntemi üzerine çalışmalarını yapmaktadır. Bunun en büyük nedenleri; kimyasal aktivasyonda, daha düşük ısıtma sıcaklıkları, daha hızlı reaksiyon süreleri ve daha yüksek karbon içeriğine sahip aktif karbon üretimine olanak sağladığı için sıklıkla tercih edilmektedir [93].

Kimyasal aktivasyon yönteminde hammaddede bulunan uçucuları en az seviyede tutmak ve katran oluşumunu etkilemek için belli oranlarda kimyasallar ile karıştırılarak doyum sağlanır. Daha sonra karışım $500-900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de karbonizasyona tabi tutulur. Çinko klorür ($ZnCl_2$), fosforik asit (H_3PO_4), potasyum hidroksit (KOH) gibi kimyasal ajanlar sıvı ürün

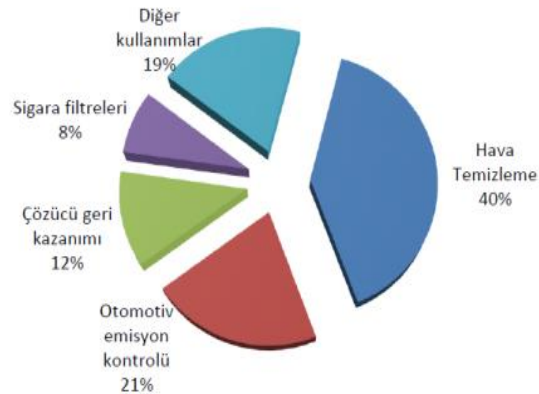
oluşmasına engel olmasının yanında, katı ürün verimini artırmaya ve gözenek oluşumuna etki ederler. Kullanılan her bir farklı kimyasal ajanlar veya kullanma oranı gözenek oluşumunda farklı boyutta gözeneklerin oluşmasını sağlar [74]. Odun parçası, saman ve otsu atıklar gibi lignoselülozik ürünlerin karbonizasyon işlemi ürünlerin yapısında büzülme meydana gelmektedir. Kimyasal aktivasyon işlemi sırasında aktivasyon ajanı sıcaklığın etkisiyle birlikte ürün yapısının içine girerek gözenek oluşumunu desteklemekte, büzülme olmasını engellemektedir [3]. Karbonizasyon işleminden sonra oda sıcaklığında soğutma ardından su-asit çözeltisi veya kimyasal maddeler ile yıkama, kurutma ve öğütme işlemleri yapılmakta aktif karbon elde edilmektedir (Şekil 3.9).

Kullanılan kömür ve biyokütle gibi aktivasyon maddelerinin kullanılmasının çevreye olumsuz etkisi olduğu düşünülmektedir. Kullanılan aktivasyon maddesinin sebep olduğu safsızlıkları oluşturması ve aktivasyon işlemi sonrasında yıkama sürecine gerek duyulması aktif karbonun kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilmesinin olumsuz yönleri olarak gösterilmektedir [70].

3.7. Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Popülasyon artışı ve endüstriyel büyüme sonucunda, hava ve su kaynaklarının kirlenmesi gibi insan sağlığını etkileyecek sorunlar aktif karbona olan talebi artırmaktadır. Aktif karbonun sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullandığı adsorpsiyon özelliği suyun ve kirletici gazların arındırılmasında kullanılmaktadır [94].

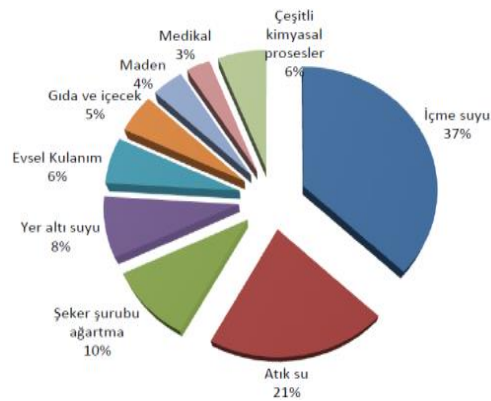
3.7.1. Gaz fazı uygulamaları



Şekil 3.10. Aktif karbonun gaz faz uygulama oranları [95].

Gaz fazı uygulamalarında istenilen özellik aktif karbon yapısının tanecikli (granül) halde ve yüksek yoğunluğa sahip olmasıdır. Aktif karbonların gaz fazı uygulamalarından verim alabilmek için yüzey alanları 1000 ile 2000 m².g⁻¹ arasında olması gerekmektedir. Aktif karbonun yüzeyinde bulunan mikro gözenekler, gazlar ve uçuculuğu yüksek organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon imkanı sağlamaktadır [96]. Aktif karbonların gaz fazı uygulamaları yüzey yapılarının asit, baz dengelerine göre de değişebilmektedir. Aktif karbonların yüzeyleri bazik ise bazik gaz adsorpsiyonlarında, asidik ise asit gaz adsorpsiyonlarında kullanılmaktadır [97]. Elde edilen verilere göre aktif karbon kullanımının beşte birini gaz fazı uygulamaları kapsamaktadır [96]. Endüstriyel olarak granül aktif karbon birinci Dünya Savaşı zamanında klor gazı gibi zehirli gazlardan korunmak için gaz maskelerinde koruyucu filtre olarak kullanılmıştır. Daha sonra koruyucu filtreler havalandırma ünitelerinde, havadaki karbonmonoksit (CO), kükürtdioksit (SO₂), azotdioksitler (NO_x) ve partikül maddeler (is, kurum ve toz) kirletici gazları adsorplama için kullanılmıştır. Sinerji gazı gibi solunum ya da deriden nüfuz yoluyla vücuda girip sinir hücrelerine zarar vererek vücutta, istemsiz kasılma ve ölüme sebep olan kimyasal maddelerden korunmak için aktif karbon içeren koruyucu kıyafetler yapılmaktadır [98].

3.7.2. Sıvı faz uygulamaları



Şekil 3.11. Aktif karbonun sıvı faz uygulama oranları [95]

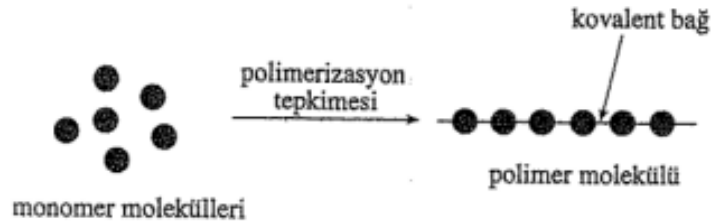
Aktif karbonların gelişmiş gözeneklere ve geniş yüzey alanına sahip olmasının yanında yüzey kimyasının da tepkimelere karşı iyi derecede reaksiyon gösterdiği bilinmektedir. Aktif karbonlar sıvı faz uygulamalar için etkili bir adsorbenttir [89,99].

Pestisit içeren atıklar, kirlenmiş atık sular ve kimyasal gübreler ile suya geçen kimyasallar tehlikeli endüstriyel atıklardır. Su kaynaklarının azalmaya başladığı günümüzde aktif karbonların toz ve granül halleri zararlı kimyasalları sudan uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Toz halindeki kullanım alanı genellikle karıştırma tanklarıdır. Karıştırma tanklarında kullanımı sırasında kullanılacak aktif karbon miktarı, sıvıyla temas süresi önemli olmaktadır. İşlem bittikten sonra çökelme ya da filtreleme yoluyla aktif karbon ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Toz aktif karbonun yüzde altmışı sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadır [100].

Aktif karbonlar zeolit, alumina, silika jel, iyon değiştirici reçineler, aktif silika gibi adsorbentlerden önce bulunan adsorbentler olmasına rağmen kullanılan yöntem ve daha iyi bir gözenek yapısı için araştırmalar yapılmaktadır [3,101]. Aktif karbonu diğer adsorbent maddelerden ayıran başlıca özellikleri endüstriyel işlemler öncesinde nem giderme işlemine ihtiyacı olmaması, gözenekli ve geniş iç yüzeyi sayesinde yük dağılımı düzensiz olan molekülleri dahi adsorplama özelliği olması ve yapısı gereği moleküller arası bağ yapıları güçlü olduğu için yenilenme için gerekli enerji gereksinimi daha az olmaktadır [3,102]. Aktif karbon üretiminin amaçlarından biri SBR ve NR matrisli kauçuklarda dolgu malzemesi olarak kullanılmasını sağlamaktır. Bu bölümden sonra polimerler hakkında özet bilgiler verilmiştir.

4. POLİMERLER

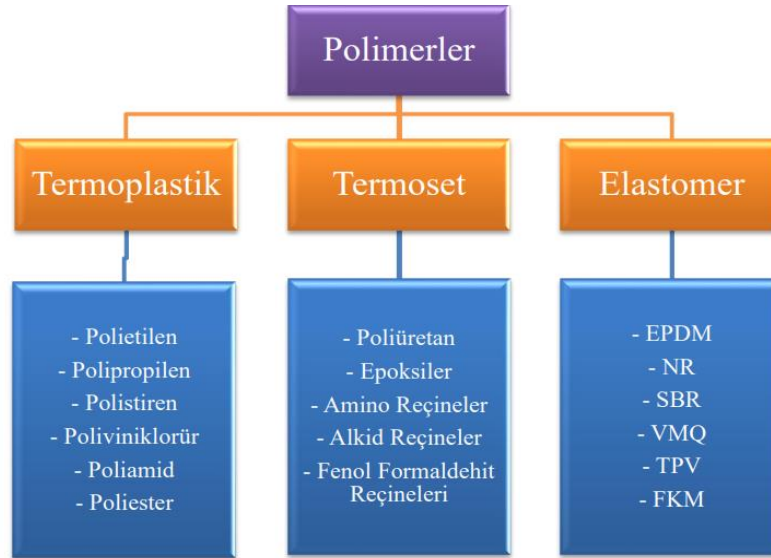
Küçük mol kütleli en az iki fonksiyonlu bağ veya gruptan oluşan monomer moleküllerinin kovalent bağ yardımıyla büyük molekülleri oluşturan molekül zincirine polimer molekülü denilmektedir [103,104]. Şekil 4.1'de oluşan tepkime şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Polimerizasyon reaksiyonunun gösterimi [105].

Polimer malzemeler genellikle ekonomik, elastik özelliği olan hafif ve mekanik özellikleri açısından faydalı malzemelerdir. Farklı kimyasal basamak tepkimelerinden dolayı dayanımları düşüktür. Yüksek olmayan sıcaklıkta yumuşayarak erirler ve kolay şekillenirler. Termodinamik olarak yavaş veya önemsemeyecek hızda ayrışyorsa inert değildir ve korozyona uğramazlar yalıtandırılar [106]. Staudinger'in zamanına kadar "polimer ağ" kavramının yalnızca elastomerler ve popüler bakalit ile sınırlı olduğu düşünülmüş ve diğer tüm polimer ağlar, Staudinger'in zamanından sonra bulunmuş ve makromoleküler hipotez yoluyla polimer moleküler yapısının, hem polimer ağlarındaki hem de öncüllerindeki tüm önemli gelişmeler için belirleyici olduğu düşünülmüştür [107]. İkinci dünya savaşından sonra özellikle savunma sanayinde polimerlerden yapılan ürün çeşitliliği artmıştır. Kurşun geçirmez yelekler, polikarbonattan yapılmış koruyucu gözlükler, yeterli sayıda ışık geçirgenliğine sahip levhalar gibi örneklere her geçen gün yenileri eklenmektedir. Örneğin otomotiv alanında metal malzeme yerine plastik malzemeler tercih edilmesinin nedeni kullanılacak araçların yük ağırlığını hafifletmek metal yığınlığından kurtulmak için tercih edilmektedir. Tıp alanında diş hekimliği çalışmalarında, biyokimya ve moleküler biyoloji alanlarında da önemli bir malzeme grubudur [108]. Polimerler günlük hayattan endüstriyel uygulamalara kadar birçok alanda hayatımızda yer almaya devam edecektir.

Polimerler termal davranışlarına göre termosetler ,elastomerler ve termoplastik olarak ayrılmaktadır [107]. Şekil 4.2’de polimer sınıfları gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Termal davranışlarına göre polimerlerin sınıflandırılması [109].

4.1. Termoplastikler

Termoplastikler ısıtıldıklarında yumuşayarak şekillendirilebilme özelliği olan oda sıcaklığında veya soğutulduklarında ise katı bir hal alan yapıya sahiptir. Sayısız soğutma ve ısıtma yapılmasına rağmen yapısında bozulma olmayan bu malzemelerin fiziksel, mekanik ve ısıl özelliklerini geliştirmek için istenilen malzemeye göre doğal veya sentetik dolgu takviyeleri yapılabilmektedir [110–113]. Örneğin metal tozu, seramikler ve lifler mukavemetini artırmak için termoplastiklere ilave edilebilir. Böylece istenilen mekanik ve termal özellikleri sağlamakla kalmayıp plastik atıkların azalmasına katkı sağlamaktadır [114]. Genellikle süresiz raf ömrüne sahip olmaları hava, su geçirmemesi, dayanıklı ve hafif malzemeler olması, uçak ve uzay sanayisinde, otomotiv sektöründe kullanılmaktadır [115].

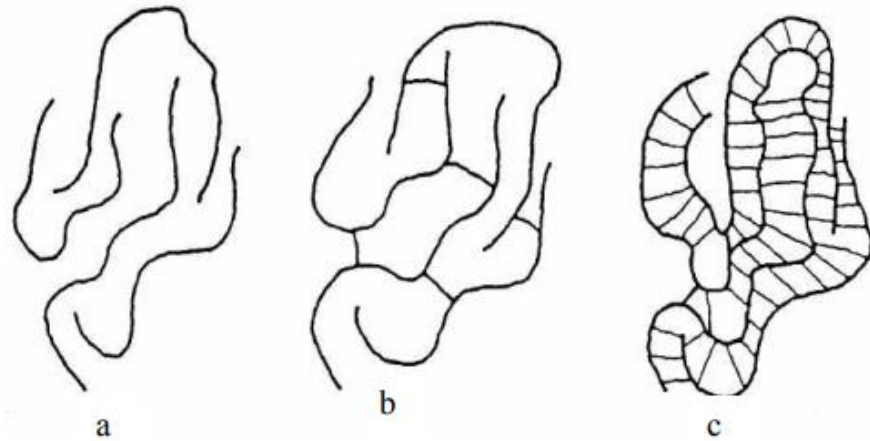
4.2. Termosetler

Termosetler, bağlantı noktalarının kovalent bağlar yoluyla bağlandığı ve malzemenin cam geçiş sıcaklığının çok altındaki bir sıcaklıkta kullanıldığı polimer ağlardır. Kimyasal ve termal dirençlerinden dolayı yeniden şekil değişikliğine uygun değildirler. Bir kez oluşturulduktan sonra işlenemeyen sert malzemelerdir. Termoset polimerler, plastiklerin

% 15-20'sini oluşturmaktadır [116]. Formaldehit reçineleri, poliüretanlar ve epoksi reçineleri ticari açıdan önemli termosetlere örnek gösterilmektedir [117]. Örnekler arasında epoksi termosetler elektrik malzemeleri, genel yapıştırıcılar, yüksek performanslı kaplamalar ve kompozit malzemeleri, ambalaj malzemeleri gibi çok geniş bir alanda kullanılmaktadır [118–121].

4.3. Elastomerler

Oda sıcaklığında (kuvvet etkisiyle) boyunun iki katı ve daha fazlası uzama özelliğine sahip, uzamaya etki eden kuvvet kaldırıldığında ise orijinal boyuna deforme olmadan geri dönebilen malzemeye elastomer denmektedir [122]. Elastomerler kauçuk ve plastik özellik gösterme eğilimindedir. İç yapı özelliklerini partikül dayanıklılığını iyileştirmek için organik ve inorganik farklı malzemelerle kullanılmaktadır [123].



Şekil 4.3.a)Termoplastik b)Elastomer c)Termoset çapraz bağ yoğunluğu [124].

Şekilde 4.3'te termoplastikler , elastomerler ve termosetlerin çapraz bağ yoğunlukları şematik olarak gösterilmektedir. Bu yapıların çapraz bağ yoğunlukları incelendiği zaman termoplastiklerin çapraz bağ yapılarının olmadığı, elastomerlerin ise seyrek çapraz bağ yapısının olduğu, termosetlerin ise yoğun çapraz bağ yapısının olduğu görülmektedir. Elastomerlerin düzensiz ve seyrek çapraz bağ yapıları olduğu için yüksek sıcaklıklarda termoplastik özellik gösterememektedirler [109].

4.3.1. Kauçuk

Kauçuklar oda sıcaklığında amorf yapı sergileyen, çapraz bağlanmayan fakat uygun koşullar altında vulkanizasyon işlemiyle çapraz bağlantı oluşturarak elastomer haline dönüşebilen çok yönlü polimer malzemedir [109]. Kauçuğun önemli bir kısmı yaklaşık %70'i otomotiv lastiği ve lastik bazlı ürünlerde, % 10'unu ayakkabı ve mühendislik ürünlerinde, geri kalan %20'lik kısmı mekanik ürünlerde ve diğer uygulamalarda kullanılmaktadır [125,126]. Kauçuklar doğal ve sentetik olarak iki ana gruba ayrılır. Kauçuk ürünlerini üretmek ve içeriğini iyileştirmek için bazı bileşenler kullanılır. Bunlar kürlenme maddeleri, hızlandırıcılar, dolgu maddeleri antioksidanlar, plastikleştiriciler, hızlandırıcılarıdır [127].

4.3.1.1. Doğal kauçuk (NR)



Şekil 4.4.a) Kauçuk ağacından (hevea brasiliensis) lateks toplanması [122].

Doğal kauçuğun hammaddesi Brezilya'nın Amazon bölgesinde humusu bol nemli topraklarda yetişen yaklaşık 30 metre boyunda ve yaprakları uç kısmında kümelenen bölgeye özgü bir ağaç türüdür. Ticari önem taşıyan bu ağacın ismi Brezilya kauçuk (Hevea brasiliensis) ağacıdır [108]. 1896 da Henry Wickham kauçuk ağacının yetişmesine elverişli alan olan Malezya da bu ağacın ekimini yaptırmış ve başarılı sonuçlar elde etmiştir [128].

Bu ağaç türü tropikal iklimin hakim olduğu humuslu topraklarda altı yılda büyümesini tamamlamaktadır. Yetiştirilmiş ağaçlardan toplanan lateks doğal kauçuğun kaynağıdır. Lateksin

yüzde ellisi su, yüzde kırkı kauçuk, geri kalan kısmı protein ve diğer maddelerden oluşmaktadır. Yağışlı olmayan zamanda ağacın gövdesine çizik atılır ve süt akmaya başlar. Ağaçlardan toplanan lateks sıvısı değişikliğe uğramadan muhafaza edilir [10]. Daha sonra asetik asit veya karboksilik ile pıhtılaştırma, öğütme işlemi ve kurutma süreçlerinden sonra en son hali olan balya haline getirilir [11].

Doğal Kauçuğa (NR) ısıtma işlemi uygulandığında yapışkan özellik almakta, soğutulduğunda ise sertleşmektedir. Charles Goodyear'ın 1839'da bulduğu kükürt vulkanizasyon işlemi sayesinde çapraz bağlanma sağlanarak sıcaklık durumuna göre değişen istenmeyen özellikler ortadan kaldırılmıştır [129]. Kopma, yırtılma ve yorulma dayanımlarının yüksek olması aşınma, sürtünme ve yaşlanma dayanımlarında etkilidir. Dezavantajları ise oksijen, ozon ve güneşe maruz kalması durumunda dayanımları düşmektedir. Petrol içerikli yağlardan etkilenerek bozulma süreci hızlanmaktadır [130].

Genel olarak doğal kauçuklar iki ana ürün üretmek için kullanılırlar. Birincisi lateks konsantreli kauçuk diğeri standart blok kauçuk üretmek için kullanılır [131]. Lateks konsantreli (LC) ürünler eldivenler, balonlar, lastik iplikler ve bebek emzikleri vb. [132]. Bunların üretim aşamaları santrifüjleme, pıhtılaşma ve yıkamadır [133]. Standart blok kauçuğu ürünleri ise zemin yapısında (oyun parkları, spor salonları, atış poligonları) kullanılan ürünlerdir. Üretim işleyiş sırası pıhtılaşma, kırma, öğütme ve son olarak sıcak havayla kurutma ve bloklar halinde presleme aşamalarıdır [134].

4.3.1.2. Stiren bütadien kauçuklar (SBR)

İkinci dünya savaşı sırasında doğal kauçuk kaynaklarına erişim imkansız hale geldiği zaman Amerika ve Almanya doğal kauçuğa alternatif olarak sentetik kauçuk üretimine yöneldiler [12]. SBR kauçuklar otomotiv sektöründe lastiklerde, amortisörlerde titreşim ve sesi sönmülemde, tel ve kablo yalıtımında, kauçuk oyuncaklarda, ayakkabı tabanı ve cerrahi ve medikal ürünlerde kullanılmaktadır [135]. Kullanılan bu kauçuğun işleme kabiliyetini, mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için dolgu maddeleri eklenir. Genellikle SBR kauçuklarda dolgu maddesi olarak karbon siyahı kullanılmaktadır. Karbon siyahının eklenmesindeki amaç üretilecek malzemelerin sertliğini, gerilme dayanımını ve kolay şekil alma vb. özelliklerini daha iyi hale getirmektir [136–140]. Petrol türevli dolgu

malzemelerinin ekonomik olmamasından dolayı inorganik ve aktif karbon türü dolgu malzemeleriyle de çalışmaları yapılmaktadır.

4.3.1.3. Bütadien kauçuklar (BR)

Bütadien kauçukların (BR) esnekliği tüm kauçuk çeşitlerinden iyidir. Camsı geçiş sıcaklığı -105°C olduğunda fiziksel özellikleri oldukça gelişmiştir. Isıl direnci doğal kauçuklarda olduğu gibi 120°C dir. Fakat ısıl yaşlandırma özellikleri doğal kauçuklardan üstündür [141]. Polibütadien bazlı bileşikleri iyileştirmek için peroksitler, kükürt veya kükürt içeren dolgu maddelerini kullanılmaktadır. Doğal kauçuklara göre daha az sülfür ve daha yüksek oranda hızlandırıcılara ihtiyaç duyulmaktadır [12]. Genellikle işleme zorluğu, düşük ısı ve düşük elastik özelliği göstermesinden dolayı doğal ve stiren bütadien (NR-SBR) kauçuklarla karıştırılması uygundur. Genellikle kış lastiği imalatında aşınma ve çatlamaya karşı mukavemetinden dolayı tercih edilmektedir [124].

4.3.1.4. Etilen propilen kauçuklar (EPD-EPDM)

Etilen-propilen-dien (EPDM), hava şartlarına, ozona, ısıya, neme ve oksidasyona karşı iyi derece dayanım göstermektedir. Etilen miktarına bağlı olmak şartıyla yüksek olmayan sıcaklıklarda mükemmel elastik özelliktedir. Ayrıca yüksek oranda yağ ve dolgu malzemeleriyle karışabilmesi ekonomik karışımlar yapılabilmesini, düşük yoğunlukta olması da hafif ağırlıkta malzeme üretebilmesini sağlamaktadır. Bu özellikleri sebebiyle Etilen-Propilen-Dien (EPDM) kauçuğunun kullanım yerleri çok geniş alana yayılmaktadır. Bunlardan bazıları; fren sistemleri, silecek lastikleri, boru, montaj parçaları, zemin-çatı malzemeleri, pencere profilleri, contalar ve kablo imalatı vb. sıralanmaktadır [142].

Termal davranışlarına göre polimerlerin bir kısmını özetledikten sonra tezimde kullandığım hammaddeler ve deneysel çalışmalar hakkında bilgilendirmeler materyal metot bölümünde anlatılacaktır.

5. MATERYOL METOD

Bu çalışmada atık kağıttan kimyasal aktivasyon metoduyla elde ettiğimiz aktif karbonun elde edilmesi, SBR1502 ve NRRSS3 kauçuk hamurunda kullanılmasının mekanik özelliklere ve çapraz bağlara etkisi, karışımın hazırlanması ve deneysel yöntemler anlatılmaktadır. Çalışmada kullanılan SBR1502 ve NR-RSS3 kauçuğu dolgu ve katkı malzemelerinin tümü LBS Bileşim ve Laboratuvar Teknolojileri LTD.ŞTİ. Türkiye, firmasından temin edilmiştir. Tablo 5.1’de çalışmada kullanılan kauçuklar ve dolguların özellikleri ve ticari isimleri verilmiştir.

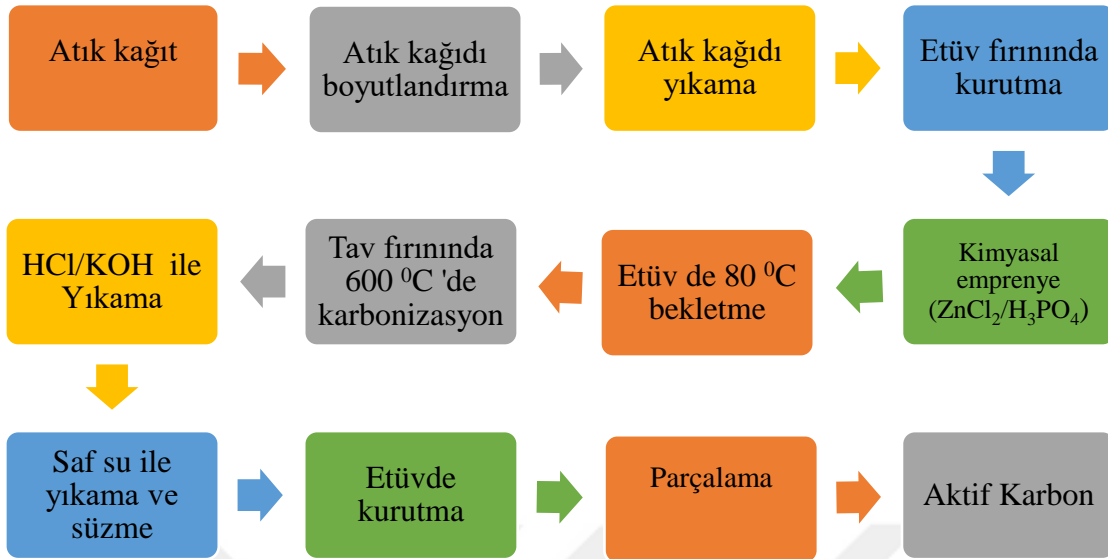
Tablo 5.1. Çalışmada kullanılan dolgu malzemelerinin teknik özellikleri

Madde	Ticari isimleri	Yoğunluk (g/cm ³)
Styrene Butadien Rubber	SBR1502	0,94
Natural Rubber	NR RSS3	0,93
Karbon siyahı	HAF N330	1,8
Aktif karbon tuz(AKT)	-	1,82
Aktif karbon asit(AKA)	-	1,65

Çalışmada hızlandırıcı olarak CZ(N-Cylonexyl 2 Benzothiazol Esulpenamide), DPG (Difenil Guanidin), MBT (Merkaptobenzotiyazol), vulkanizatör olarak kükürt (S) ve çinko aktif (ZnO), proses kolaylaştırıcı olarak stearik asit kullanılmıştır. Deneyde kullanılmakta olan % 5, % 10, % 15, % 20 oranlarında kimyasal ajanlar tuz (ZnCl₂) ve asit (H₃PO₄) yardımıyla kimyasal aktivasyon yöntemleriyle elde edilmiş aktif karbon içeren bileşikler sırasıyla AK0, AKT5, AKT10, AKT15, AKT20,AKA5, AKA10, AKA15, AKA 20 olarak adlandırılmıştır.

5.1. Atık Kağıttan Aktif Karbonun Hazırlanışı

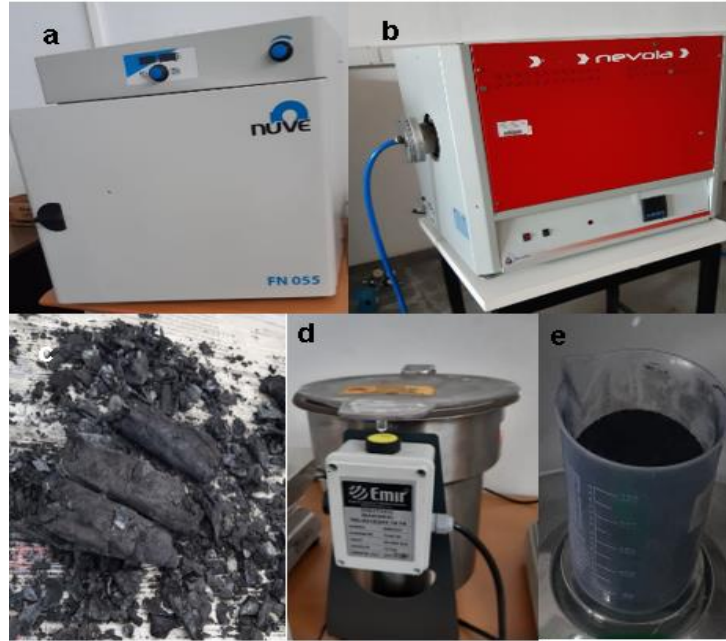
Bu çalışmada kullanılan kağıt atığı bir işletmeden ücretsiz olarak temin edilmiştir. Aktivasyon işleminde kullanılan çinko klorür (ZnCl₂) ve fosforik asit (H₃PO₄), ayrıca üretilen aktif karbonun yıkanması sırasında hidroklorik asit (HCl) ve potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Şekil 5.1’de atık kağıttan aktif karbon elde etme işlem sırası kısaca özetlenmiştir.



Şekil 5.1. Atık kağıttan aktif karbon üretim şeması

5.1.1. Fosforik asit ile aktif karbon üretimi

3 kg atık kâğıt küçük parçalar halinde 1,5 litre fosforik asit (50% wt.) ve 3 litre saf su ilave edilerek karıştırılmıştır. Fosforik asit ile atık kâğıdın reaksiyona girmesi için 110⁰C'de iki saat muamele edilmiştir. Daha sonra karışım 80⁰C'de Şekil 5.2.a' da verilen etüvde (Nüve marka) 24 saat bekletilerek kurutulma işlemi yapılmıştır. Kuruyan malzeme aktivasyon işlemi için argon gazı altında (50 mililitre/dakika), 600⁰C'de Şekil 5.2.b deki Nevola marka tav fırınında 1,5 saat karbonizasyon işleminden sonra oda sıcaklığında soğutulmuştur. 0.5 M KOH ile ardından pH değeri 6-6,5 oluncaya kadar sıcak deiyonize su ile yıkanmış ve yıkanan aktif karbon 100 ⁰C'de 6 saat kurutulduktan sonra Emir marka öğütücü (Şekil 5.2.d) ile öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir [143].



Şekil 5.2.a) Etüv b)Tav fırını c)Öğütülmemiş aktif k. d) Öğütücü mak. e) Toz aktif k.

5.1.2. Çinko klorür ile aktif karbon üretimi

3 kg atık kâğıt küçük parçalar halinde 1,5 kg çinko klorür ve 3 litre saf su ilave edilerek hamur haline getirilerek yoğurulmuştur. Çinko klorür ile hammaddenin reaksiyona girmesi için oda sıcaklığında 24 saat muamele edildi, daha sonra karışım 80⁰C'de etüvde (Şekil 5.2.a) 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kuruyan malzeme aktivasyon işlemi için argon gazı altında (50 mL/dk), 600 ⁰C de şekil 5.2.b deki tav fırınında 1,5 saat karbonizasyon işleminden sonra oda sıcaklığında soğutulmuştur. Karbonize edilen malzemeler 0.5 M HCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra pH değeri 6-6,5 oluncaya kadar sıcak deiyonize su ile yıkanan aktif karbon 100⁰C'de 6 saat kurutulduktan sonra öğütücü ile öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir

5.2. Kauçuk Hamur Bileşiminin Hazırlanışı

Deneyde tercih edilmiş olan NR/SBR ve dolgu malzemeleri laboratuvar tipi banburyde 60 dev/dk hızda ve 60 °C'de 10 dk boyunca karıştırılmıştır. Hamur 24 saat şartlandırıldıktan sonra laboratuvar tipi iki silindirli açık karıştırıcıda 80 °C'de ve 40 dev/dk hızda, 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra kütlece, %0, 5, 10, 15 ve 20 oranlarında (ZnCl₂)ve (H₃PO₄) aktivite ajanlarıyla kimyasal yöntemleriyle elde edilmiş aktif karbonlardan

belirtilen oranlarda kauçuk hamuruna ilave edilerek 5 dakika daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son olarak hamura yumuşatıcılar, aktivatörler, hızlandırıcılar ve kükürt ilave ederek 2 dakika boyunca karıştırma işlemi uygulanmıştır. İşlem sonunda AK0, AKA5, AKA10, AKA15, AKT5, AKT10, AKT15, AKT20 kodlarında 9 farklı deney malzemesi elde edilmiştir.



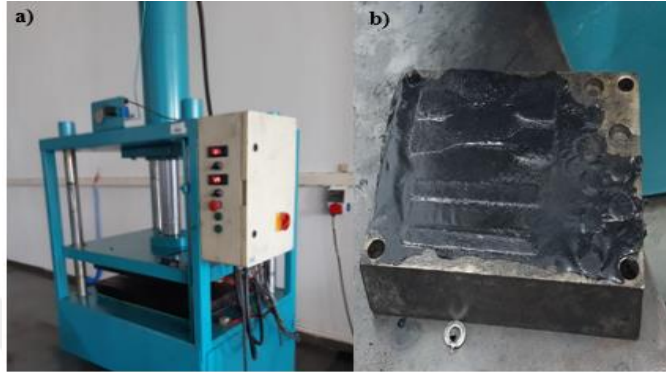
Şekil 5.3. Laboratuvar tipi iki silindirli karıştırıcı

Tablo 5.2. Bileşikte kullanılan dolgu ve katkı maddelerinin kütlece % oranları

Bileşikler	Numunelerin isimleri								
	AK0	AKT5	AKT10	AKT15	AKT20	AKA5	AKA10	AKA15	AKA20
	<i>% oranı</i>								
SBR 1502	50	50	50	50	50	50	50	50	50
NR RSS3	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Streak asit	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Aktif çinko	3	3	3	3	3	3	3	3	3
CZ (N-Cylonexyl 2Benzo-thiazolesulpenamide)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBT (Merkapto 2 Mercaptobenzotiyaz)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Diphenyl guanidine (DPG)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Sulfür	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Karbon siyahı	30	25	20	15	10	25	20	15	10
AKT (Aktif karbon Tuz)	-	5	10	15	20	-	-	-	-
AKA (Aktif karbon Asit)	-	-	-	-	-	5	10	15	20

5.2.1. Kauçuk bileşiklerin vulkanizasyonu

SBR/NR kauçuk matrisler vulkanizasyon için gerekli olan aktif çift karbon bağlarını yapısında taşımaktadır. Düşük sıcaklıklarda kristallenme eğiliminde oldukları için, kauçuk matrisleri çok iyi kopma dayanımı (tensile strength), yırtılma direnci (tear resistance) ve düşük kalıcı deformasyon (compression set) özelliği gösterme eğilimindedirler.



Şekil 5.4.a) Vulkanizasyon presini b) Pres kalıbı ve deney numunesini

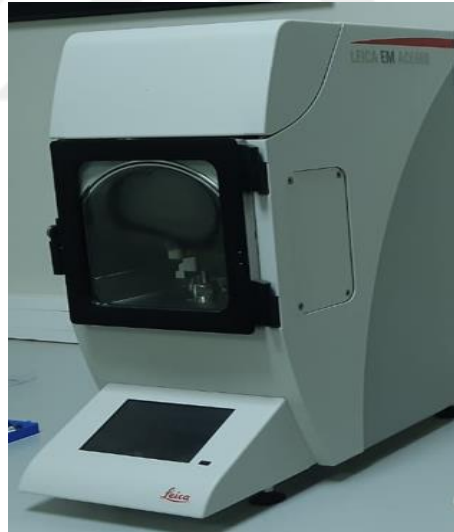
Vulkanizasyon işlemi için, kauçuk bileşiklerini küçük parçalar halinde kestikten sonra 180x180x6 mm boyutlarındaki şekil 5.4b deki sıcak pres kalıplarında 160°C ve 16 MPa basınç altında 6 dakika bekletilmektedir. Vulkanizasyon işlemi öncesinde kauçuklar plastik özellik gösterirken, işlem sonrasında elastik özellik göstermekte malzemenin mukavemeti artmaktadır [144].

6. DENEYSEL YÖNTEMLER

Deney numunelerine uygulanan bütün testler standartlarına uygun şekilde kesildikten sonra 25 ± 2 °C sıcaklıkta, % 50 bağıl nem içeren bir ortamda, 24 saat bekletilerek yapılmıştır. Çekme testi ISO 37 standardına göre çekme cihazında, 10 mm/sn (çene ayırma) hızında çekilerek yapılmıştır. Bileşiklere uygulanan yırtılma testi, ISO 34 standart normuna uygun şekilde ve üretilen bileşiklerin yoğunlukları, çalışmada üretilen aktif karbonların yoğunlukları Micromeritics-Accupyc II 1340 helyum piknometresi ile belirlenmiştir.

6.2. Alan Taramalı Elektron Mikroskobu ile Görüntüleme (FE-SEM)

Atık kağıttan üretilen aktif karbonların ve kauçuk bileşiklerin mikro yapı incelemelerinde alan taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır. FE-SEM çalışmasından önce numune yüzeylerine ortalama 5 nm kalınlığında İridyum kaplama yapılmıştır. Kaplama işlemi Şekil 6.1’de gösterilen LEICA EM ACE600 cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 6.1. LEICA EM ACE600 model kaplama cihazı

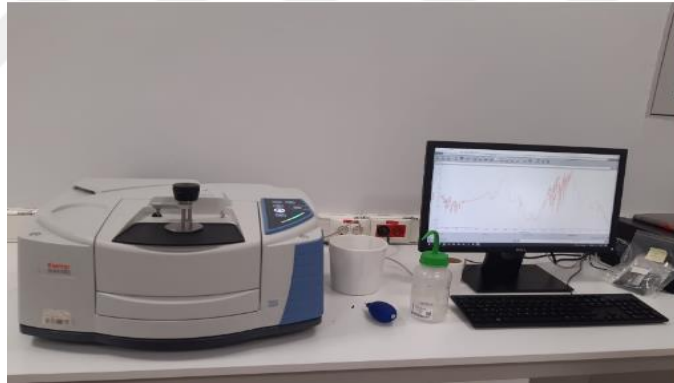
Şekil 6.2’de mikro yapı FE-SEM çalışmalarının yapıldığı, Necmettin Erbakan Üniversitesi BİTAM Merkezinde bulunan ZEISS GeminiSEM 500 model cihazın görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskop cihazı.

6.3 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Aktif karbonun yapısındaki fonksiyonel grupların tespiti için Fourier dönüştümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri Şekil 6.3'te gösterilen cihaz ile yapılmıştır.



Şekil 6.3. Thermo Scientific/Nicolet IS 20 FT-IR cihazı

6.3.Yoğunluk Ölçümleri

SBR/NR matris dolgulu bileşiklerin ve aktif karbonların yoğunluklarını belirlemek için Şekil 6.4'te gösterilen Micromeritics Accupyc II 1340 model gaz piknometre ünitesi kullanılmıştır. Yoğunluk ölçme cihazı $\pm 0,001$ g hassasiyetinde ve 310 gram ağırlığa kadar olan nesnelerin yoğunluğunu ölçebilme özelliğine sahiptir.



Şekil 6.4. Gaz Piknometre ünite sistemi

6.4.Sertlik Ölçümleri

Aktif karbon dolgulu üretilen kauçuk matrislerin sertlik ölçümleri Tronic marka LAC-YJ model, ISO 868 standartlarına uygun AFFRI 3001 model durometre ile ölçülmüştür. Şekil 6.5'te sertlik ölçümlerinin yapıldığı cihaz gösterilmektedir.



Şekil 6.5. LAC-YJ model durometre (Shore A)

Durometre cihazı 0-100 Shore A arası $\pm 0,5$ duyarlıkla sertlikleri ölçebilmektedir. Standartlara göre numune kalınlıklarının 6-30 mm çapında olması doğru sonuçlar vermesinde etkili olmaktadır. Numunelerin sertlikleri üretilme işleminden 48 saat sonra oda sıcaklığında her bir numunenin 5 farklı noktasından sertlik değerleri alınarak ölçülmüştür. Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak sonuçlar elde edilmiştir.

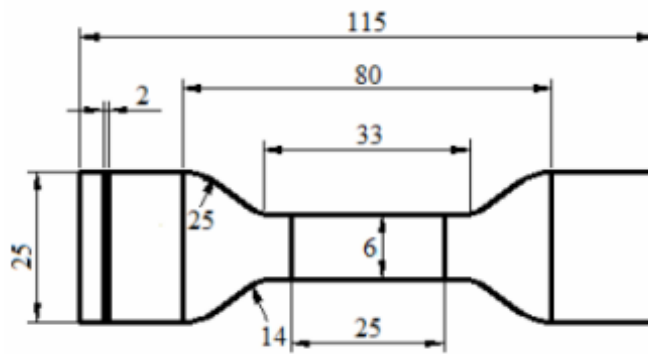
6.5. Çekme ve Birim Uzama Testleri

Kauçuk bileşiklerin mekanik özelliklerini belirleyebilmek için çekme testi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, tek eksenli bir çekme metodu kullanılmıştır. Kopma dayanımı ve birim uzaması deneyleri için çekme hızı 10 mm/sn de yapılmıştır. Deneyler ISO 37 normuna göre Şekil 6.7.a'da gösterilen Shimadzu marka AGS-X Floor model çekme cihazında yapılmıştır.



Şekil 6.6.a) Deneysel çalışmada kullanılan çekme cihazı b) Çekme çenesi [145].

ISO 37 standartlarına göre istenilen numune boyutları Şekil 6.7'de gösterilmektedir.



Şekil 6.7. ISO 37 normuna uygun çekme numunesi [146].

Testte kullanılan parçalar 115 mm boyutunda papyonlar şeklinde levhalardan kesilerek hazırlanmıştır. Orta dar bölgesinden 25 mm 'lik bir ara işaretlenmiştir. Birim uzama miktarı Eşlenik 6.1 de verilen formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\delta = \frac{L_s - L_o}{L_o} * 100$$

(6.1)

L_o : İlk boy (mm)

L_s : Son boy

δ :Kopma uzaması(%)

Kopma dayanımı ise uygulanan kuvvetin ilk kesitinin yüzey alanına bölünmesiyle hesaplanmıştır (Eş. 6.2)

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{A_o}$$

(6.2)

σ_{\max} : Kopma dayanımı (MPa / mm²)

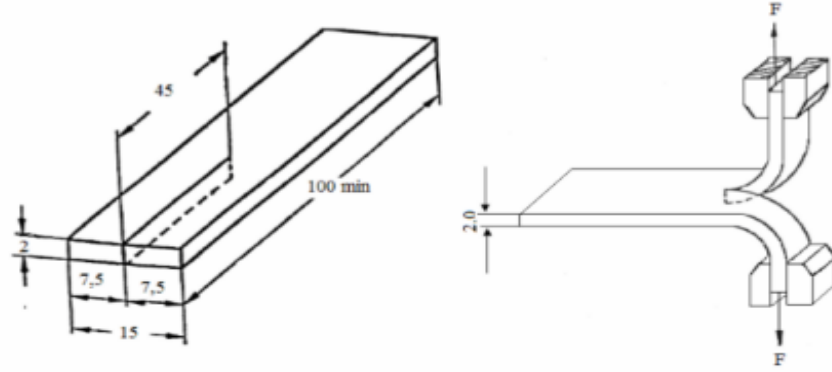
F_{\max} : Uygulanan en yüksek kuvvet (MPa)

A_o : Başlangıç kesiti (mm²)

6.6.Yırtılma Testleri

Yırtılma deneyi numuneleri ISO 34-1 standardında belirtilen ölçülerde hazırlandıktan sonra çekme cihazında 250 N yük altında $8 \pm 0,8$ mm/sn hızda yırtılmıştır. Şekil 6.8 'de ISO 34-1'e göre yırtılma deney numunesi ve ölçüleri verilmiştir.

Numunelerin üretiminden 24 saat sonra 23 ± 2 °C ve %50 bağıl nem oranı olan bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Deneyde Shimadzu marka AGS-X Floor model cihazla gerçekleştirilmiştir. Her bir bileşik grubuna ait olan 3 numunenin ortalaması alınarak yırtılma dayanımları bulunmuştur.



Şekil 6.8. TS 4698 ISO 34-1'e uygun numune ölçütleri gösterimi [147].

Yırtılma, fermuar tipindeki numunelerin ortasındaki kesik bölgeden gerekli olan kuvvetin deney parçası kalınlığına oranıdır. Yırtılma dayanımı uygulanan yırtılma kuvvetiyle numunenin et kalınlığı arasındaki bağıntıyı içeren Eşlenik 6.3 formülüyle hesaplanmıştır

$$T_s = \frac{F}{t}$$

(6.3)

T_s : Yırtılma dayanımı(N/mm)(kg/mm)

F : Yırtılma kuvveti (N) (kg)

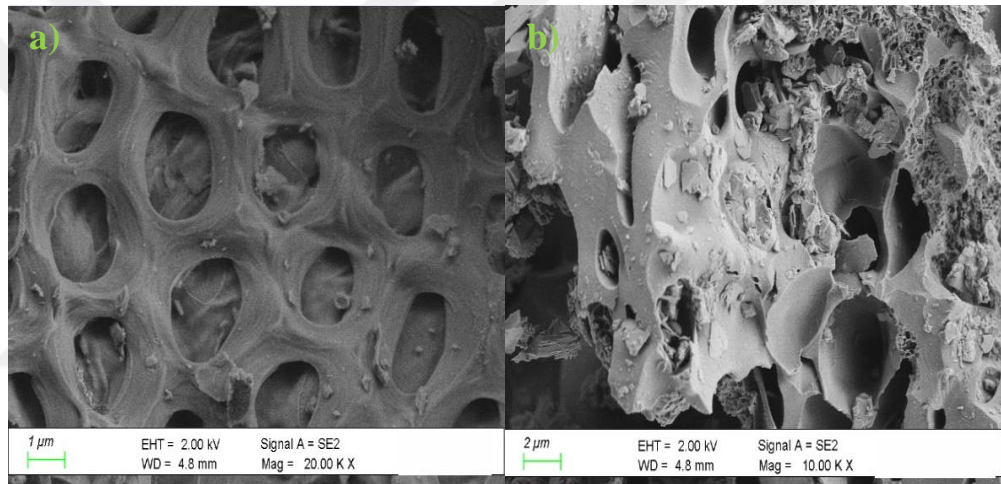
T : Deney numunesinin ortalama değer kalınlığı (mm)

7. DENEY SONUÇLARI

Atık kağıtlardan üretilen fosforik asit ve çinko klorürlü aktif karbonların FE-SEM görüntüleri, FT-IR, EDS ve Mapping analiz sonuçları yorumlanacaktır.

7.1.Fosforik Asit ve Çinko Klorürlü Aktif Karbonların FE-SEM Görüntüleri

Aktif karbonların, yüzey özelliklerini ve gözenekliliğin gelişimini incelemek için taramalı elektron mikroskobu çalışmaları yapılmıştır. Değerlendirme yapmak için 10k ve 20k büyüklükte çekilen FE-SEM görüntülerinden yararlanılmıştır.



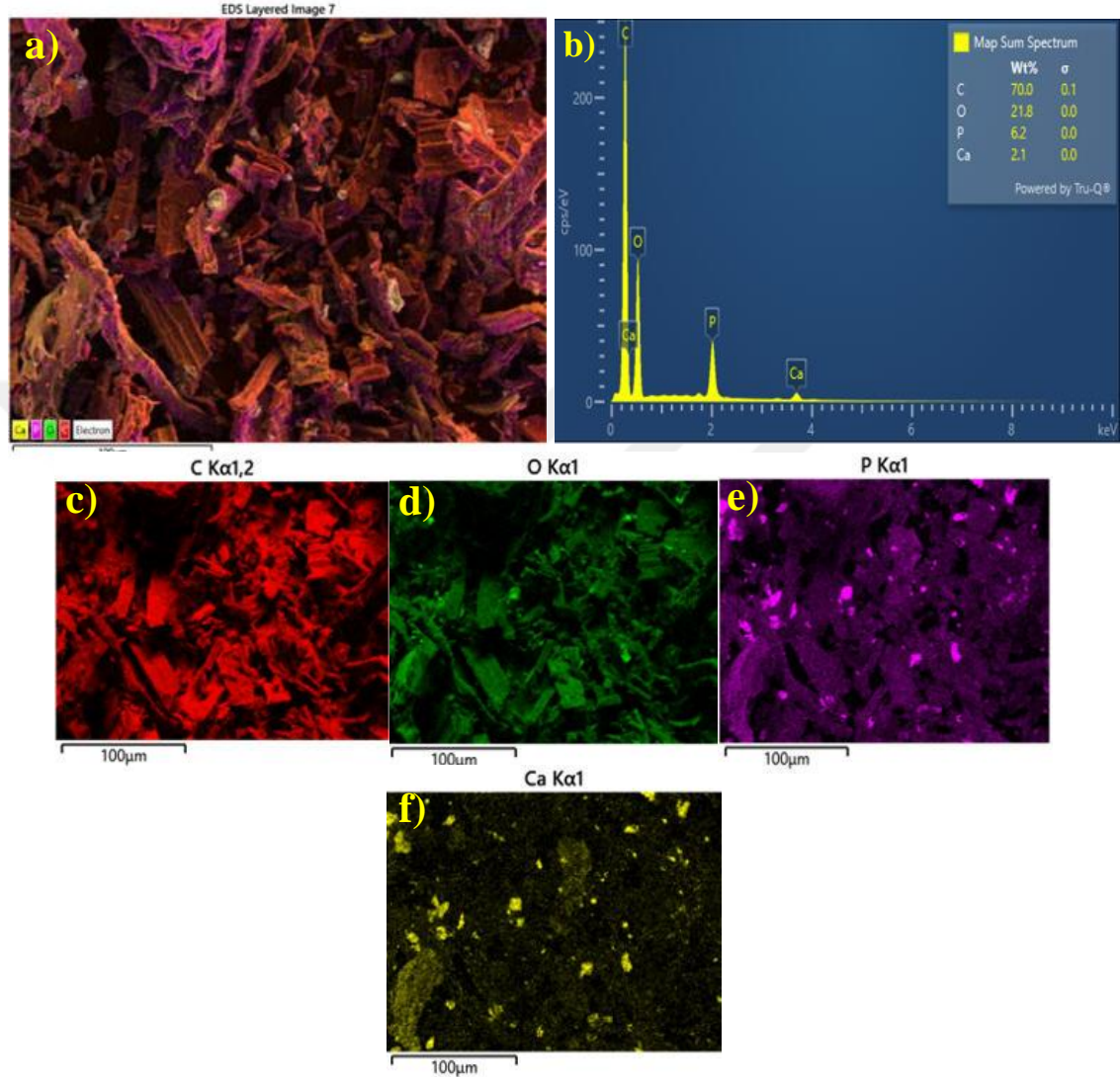
Şekil 7.1.a) Aktif kağıt fosforik asit(H_3PO_4) (AKA) b) Aktif karbon çinko klorür ($ZnCl_2$) (AKT) FE-SEM görüntüleri

Şekil 7.1a'da atık kağıtların fosforik asit ile kimyasal aktivasyonu sonucu üretilen AKA kodlu aktif karbonun FE-SEM görüntülerine göre aktif karbonun tam yuvarlak olmayan dış yüzeyi farklı boyutlarda ve elips şekline benzer gözeneklerin sıralandığı görülmektedir. Şekil 7.1a dikkatlice incelendiğinde bir bal peteğini anımsatmaktadır. Aktif karbon üretmek için kullanılan aktivite ajanı fosforik asitin (H_3PO_4) kullanıldığı çalışmalarda ise, yüzey genişliği dağılımının diğer aktivite ajanlarına göre daha çok heterojen özelliği gösterdiği bilinmektedir [148]. Aktif karbonlar için gözenek yapısı, boyutu ve dağılımı malzemelerin heterojenliğini karakterize etmek için önemlidir. Heterojen özelliği katı bir iç yapı modelinin dengeli dağılımları ile yakından ilgili olup kullanılan malzeme ile ilgili önemli ipuçları vermektedir [149]. Bu gözenekler, herhangi bir adsorpsiyon işlemi için faydalı olduğunu söylemek mümkündür. Çünkü büyük boyutlu gözenekler, daha düşük boyutlu olanlara,

mezo ve mikro gözeneklere besleyici gözenekler olarak hizmet etmektedir [150]. Yapılan birçok çalışmada aktivasyon sıcaklığı, basınç ve sürenin önemli olduğu belirtilmiştir. Belirtilen parametrelerin aktif karbonun gözenek hacmine, ürün verimliliğine ve yüzey hacmine etki ettiği ve uygun sıcaklığın 600 °C olduğu vurgulanmaktadır [151,152].

Şekil 7.1b’de yapılan örnekte ise çinko klorür ($ZnCl_2$) aktivasyon ajanının atık kağıt ile kimyasal aktivasyon sonucu üretilen AKT kodlu aktif karbonun FE-SEM görüntüleri incelendiğinde, aktif karbonun dış yüzeyinde düzensiz boşluklar ve büyük küçük şekilsiz gözenekler vardır. Yapılan çalışmalarda da tarımsal atık malzemesi ve $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile aktif karbon üretiminin gözenek genişliğini artırdığını gözlemlemişlerdir [153]. Joshi ve ark. yaptığı çalışmada aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ kullandıklarında aktif karbon yüzeyinde zamanla dışa doğru genişleme ve ayrışma meydana geldiği için gözeneklerin genişlediği yorumunu yapmışlardır [154]. Yapılan diğer bir çalışmada ise Gonzalez-Serrano ve ark. çinko klorür ile kraft lignin kimyasal aktivasyonundan aktif karbon üretiminde geniş yüzey alanı elde ettiklerini rapor etmişler ve üretilen aktif karbonların genellikle mikro gözenekli olduğunu belirtmişlerdir [151]. Son yıllarda birçok tarımsal atıktan ve ligno-selülozik materyalden aktif karbon üretimi yapılmakta ve iyi gözenek hacmi ve istenilen yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda atık kağıttan aktif karbon üretiminde gözenek ve yüzey alanı açısından benzer durumların oluştuğu ve aktivasyon ajanı olarak çinko klorürün kullanılması aktivasyon işleminin atık kağıt üzerinde etkili olduğunu göstermektedir [155].

Fosforik asit (H_3PO_4) aktivasyon ajanıyla atık kağıtlardan üretilen aktif karbonun EDS görüntüleri ve Mapping analizleri Şekil 7.2’de görülmektedir.

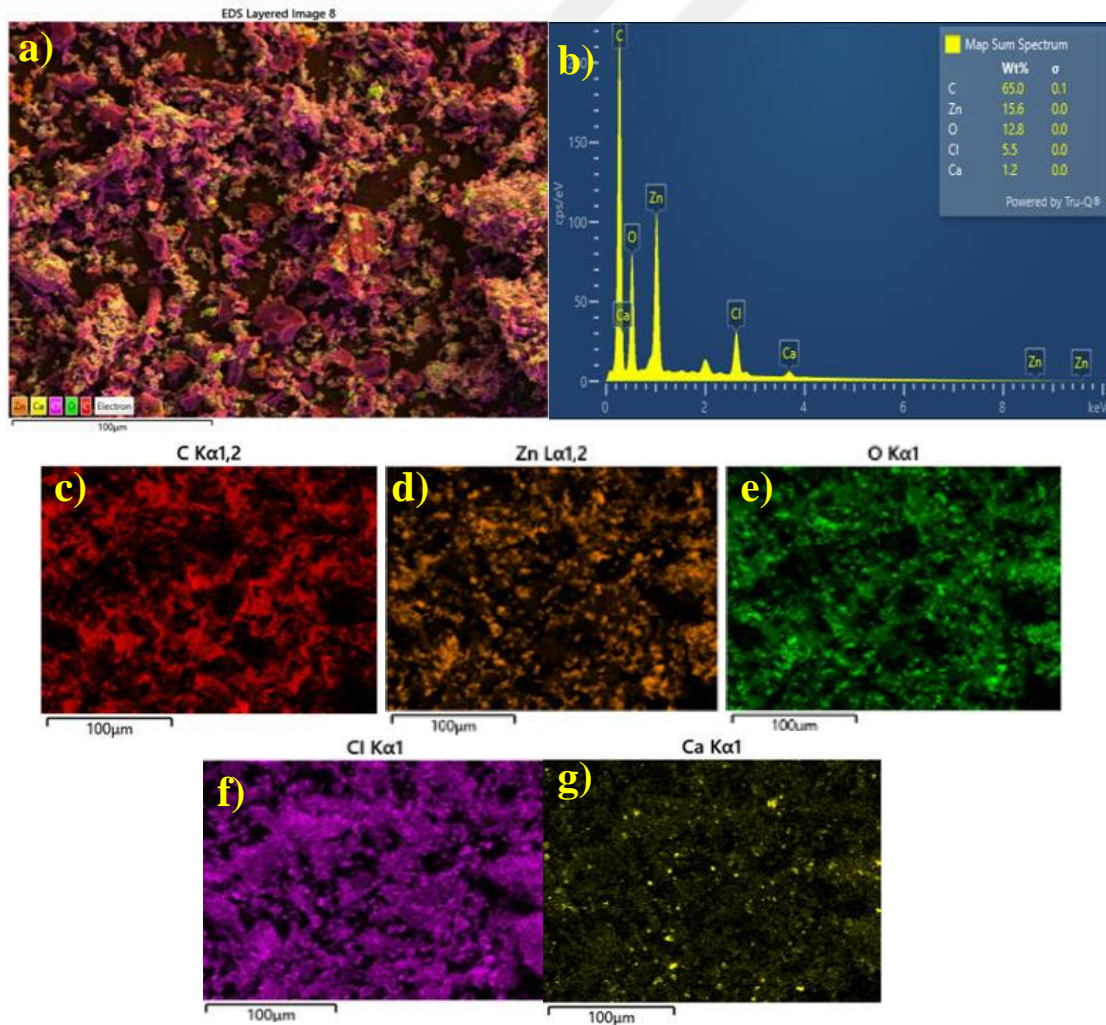


Şekil 7.2. Atık kağıt H_3PO_4 ajanı ile aktive edilmiş aktif kağıdın EDS görüntüleri ve Mapping analizleri

Fosforik asit aktivasyon ajanı ile atık kağıttan üretilen aktif karbonun EDS ve Mapping analizleri Şekil 7.2a ve 7.2b’ de görülmektedir. Analizler sonucunda en yüksek oran %70 ile karbon (C) elementi ikinci olarak % 21,8 ile oksijen (O) ve sırasıyla Fosfor (P), Kalsiyum (Ca) elementi takip etmektedir. Diğer taftan C, O ve P elementlerinin homojen bir şekilde malzeme içerisinde dağılımı sırasıyla Şekil 7.2c, Şekil 7.2d ve Şekil 7.2e’de görülmektedir. Yapılan çalışmalarda, okaliptüs atıkları [156] ve kraft lignininden [157] fosforik asit aktivasyon ajanı ile üretilen aktif karbonların EDS analizi sonucunda % 75 - 82 arasında C,

% 11 - 20 arasında O ve % 3-7 arasında P elementi tespit edilmiştir. FE-SEM görüntüleri ve Mapping analizlerinde de tüm elementler aktif karbon yüzeyinde homojen bir dağılım göstermiştir. Ayrıca çalışma kapsamında üretilen aktif karbonun içerisinde Ca elementinin varlığı (Şekil 7.4f) kağıt üretimi sırasında kalsiyum karbonatın dolgu maddesi olarak kullanılmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [158]. Manandhar ve ark. yapmış olduğu çalışmada EDS analizi sonucunda Ca elementinin % 2.91 oranında bulunduğu tespit edilmiştir [159]. Kalsiyum karbonatın yüksek sıcaklara karşı dayanıklı olması nedeniyle [160], mevcut çalışmada üretilen aktif karbon içerisinde %2.1 Ca elementi bulunması literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Çinko klorür ($ZnCl_2$) aktivasyon ajanıyla atık kağıtlardan üretilen aktif karbonun EDS ve Mapping analizleri Şekil 7.3'te görülmektedir.

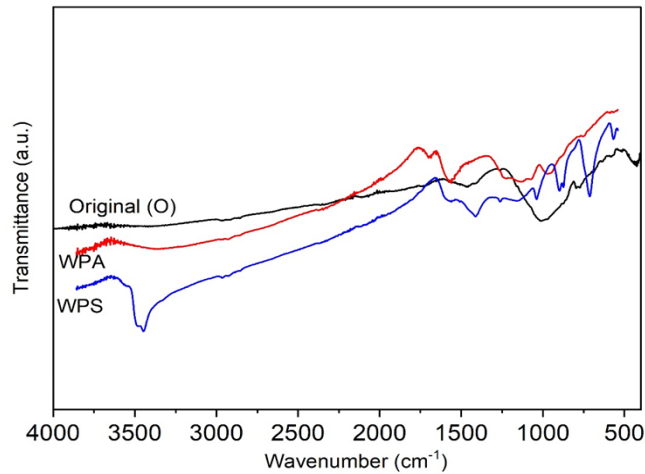


Şekil 7.3.a) Atık kağıt $ZnCl_2$ ajanı ile aktive edilmiş aktif karbonun EDS ve Mapping analizleri

Şekil 7.3a ve Şekil 7.3b’ de görüldüğü üzere çinko klorür aktivasyon ajanıyla atık kağıttan üretilen aktif karbonun % 65 karbon (C), % 15.6 çinko (Zn), % 12.8 oksijen (O), % 5.5 klor (Cl) ve %1.2 kalsiyum (Ca) elementi tespit edilmiştir. FE-SEM görüntüleri ve Mapping elementel analizlerine göre Ca elementi (Şekil 7.3g) hariç diğer tüm elementlerin üretilen aktif karbon içerisinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Ofis atık kağıtlarında % 72.11 C ve % 22.06 O bulunduğu belirtilmiştir [159]. Özellikle aktif karbon üretimi sonrasında O elementindeki düşüşün nedeni yüksek sıcaklık altında O elementinin ortamdan uzaklaşmasından kaynaklandığı öngörülmüştür [161]. Yapılan bir çalışmada atık kâğıttan $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı kullanılarak $850^\circ C$ sıcaklıkta üretilen aktif karbonda % 6.62 O elementi bulunduğu belirtilmiştir [162]. Ayrıca Zn ve Cl elementleri kullanılan $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı nedeni ile ortamda bulunduğu Şekil 7d ve Şekil 7f ’de görülmektedir. $ZnCl_2$ aktivasyon ajanı ile farklı hammaddelerden üretilen aktif karbonlarda benzer sonuçlara sahip olduğu görülmüştür [163,164]. Fardim ve Holmbom yapmış olduğu çalışmada, Ca elementinin kâğıt içerisinde heterojen bir şekilde dağılım gösterdiğini FE-SEM görüntüleri ve Mapping elementel analizleri ile gösterilmiştir [165].Ayrıca başka bir çalışmada Ca elementinin $710-720^\circ C$ sıcaklıkta bozunma meydana geldiği tespit edilmiştir [166].

7.2. Fosforik Asit ve Çinko Klorürlü Aktif Karbonların FT-IR Analizleri

Atık kâğıdın $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ajanları ile kimyasal aktivasyonu sonucu üretilen aktif karbonun yapısındaki fonksiyonel grupların tespit etmek için FT-IR analizleri yapılmıştır. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbonların FT-IR spektrumu Şekil 7.4’te verilmiştir.

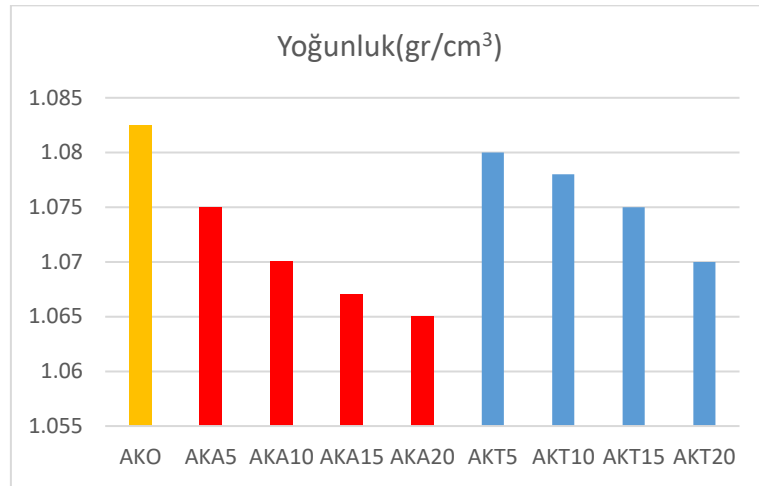


Şekil 7.4. Aktif karbonlarının FT-IR spektrumu

Şekil 7.4 incelendiğinde FT-IR spektrumlarına göre, 3670 ve 3375 cm^{-1} dalga boyundaki pik hidrojen bağlarıyla bağlı OH fonksiyonel grubun varlığını göstermektedir [167]. 2970-2976 cm^{-1} civarında görülen piklerin alifatik C-H fonksiyonel grubunu ve 2310-2320 cm^{-1} dalga boylarında oluşan pikler ise alkin gruplarındaki $\text{C}\equiv\text{C}$ fonksiyonel grubu göstermektedir [168]. 1615-1515 cm^{-1} dalga boyları civarında ise C=O veya C=C fonksiyonel grupları ile ilişkilidir [169]. 1200–1500 cm^{-1} aralığındaki pik C–O gruplarını ifade etmektedir [170]. 1060-1040 cm^{-1} civarlarında oluşan keskin pik C-O-C grubu ile ilişkilidir [171]. 1000 cm^{-1} den küçük olan pikler, aromatik halkadan kaynaklanan fonksiyonel grupları ifade etmektedir [167]. Diğer taraftan 1127-973 cm^{-1} bant aralığındaki piklerin fosforik asitten dolayı meydana gelen P=O ve P=O-OH gruplarıdır [172]. Spektrum analizine göre, 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında AKA, AKT ve O(AK) kodlarındaki en güçlü adsorpsiyon bandı her üç örnekte de ortak olarak 3482 -3456 cm^{-1} dalga boyu aralığında olup -OH fonksiyonel grubuna karşılık gelmektedir. Aktivasyon işlemi uygulanmış karbonun yüzeyini doğada asidik hale hidroksil ve karboksil gruplarının getirdiği bilinmektedir [173]. Bu nedenle aktif karbonun adsorpsiyonu ve buna bağlı olarak geçirgenlik yüzdesi etkilenmektedir. Yapılan çalışmada 3451 cm^{-1} dalga boyunda çinko klorür (AKT) aktivasyonunda geçirgenlik yüzdesinin fosforik asit (AKA) karbonuna göre belirgin azaldığı görülmektedir. 1586-1405 cm^{-1} bandı C–O grubunu 1082-1014 cm^{-1} dalga boyu aralığında oluşan pikler ise P=O ve P=O-OH gruplarını göstermektedir. Son olarak 630-544 cm^{-1} bandı ise C-C ve C-O aromatik fonksiyonel gruplarını ifade etmektedir. Hazırlanan aktif karbonların içeriğinde sadece karbon olmadığı hidrojen, oksijen, nitrojen, fosfor gibi başka hetero atomlarında olduğu görülmektedir.

7.3.Yoğunluk Test Sonuçları

AK0, AKA5, AKA10, AKA15, AKA20 ve AKT5, AKT10, AKT15, AKT20 olmak üzere dokuz deney numunesinden oluşan SBR/NR kauçuk bileşiklerinin yoğunluk değerleri Şekil 7.5'te grafik halinde gösterilmiştir. Yoğunluk testleri deney numunelerinin malzeme hafifliğini ve ayakkabı tabanlarında kullanılmasına uygun olup olmadığını belirlemek için yapılmıştır.

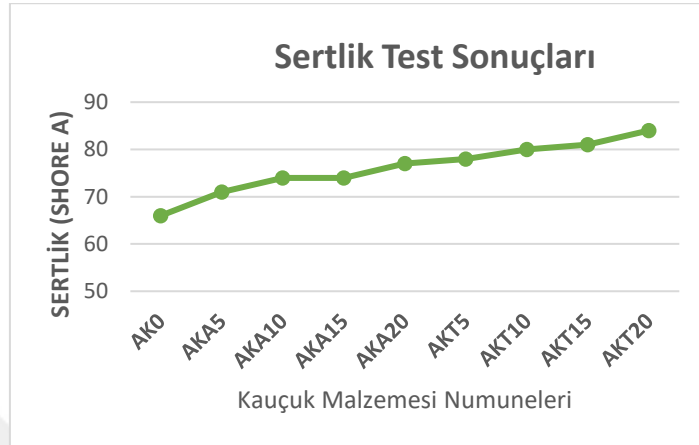


Şekil 7.5. Bileşiklerin yoğunluk test sonuçları

Yoğunluk deney sonuçları incelendiğinde yoğunluk değerlerinin 1,065 ile 1,082 g/cm³ aralığında olduğu görülmektedir. Fosforik asit (H₃PO₄) aktivite ajanı ile üretilen aktif karbonun kauçuk bileşiklere ilave edilmesi neticesinde elde edilen en düşük yoğunluk değeri AKA20 kodlu bileşiğine (1,065 g/cm³) aittir. Çinko klorür (ZnCl₂) aktive ajanı kullanılarak elde edilen aktif karbon ilaveli bileşiklerde ise en düşük yoğunluk değeri AKT20 (1,07gr/cm³) kodlu bileşikten elde edilmektedir. İki farklı aktivite ajanıyla elde edilen aktif karbon ilaveli bileşiklerde dolgu malzemesinin miktarı arttıkça yoğunluk değerlerinde azalma görülmüştür. Kauçuk matrisli bileşiklerin yoğunluk değerleri kauçuk hamurunda kullanılan dolgu ve katkı malzemeleri ile değişkenlik göstermektedir. Topçu' nun hazırladığı tez çalışmasında farklı oranlarda EPDM/NR, %100 EPDM ve NR kauçuk hamurları kullanılmıştır. Test sonuçlarında yoğunluk değerleri değişmemiş ya da az miktarda artma göstermiştir [174]. Yoğunluk değerlerindeki artma, azalma ve sabit kalmasındaki neden kauçukta kullanılan dolgu ve katkı malzemelerinin yoğunluklarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca yapılan çalışmada kauçuk hamur yüzeyinin boşluklu yapıda olması hacim artmasına sebep olduğu için yoğunluk değerlerinde düşme görülmüştür. Malzemenin düşük yoğunluğa sahip olması onun tercih edilebilirliğini artırmaktadır [175]. Formülasyon açısından satın alınan katkı malzemelerinin daha az kullanılmasına imkan vereceği için ürünün maliyet fiyatlarına da olumlu etki edecektir.

7.4. Sertlik Test Sonuçları

NR/SBR kauçuk matrisli bileşiklerin farklı dolgu oranlarındaki sertlik değerleri verilmiştir.



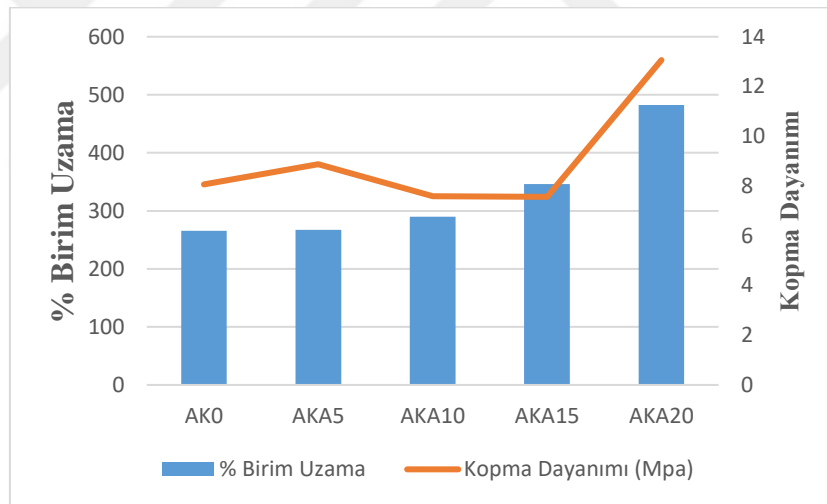
Şekil 7.6. AK0 ve AKA, AKT bileşik gruplarının sertlik sonuçları

Şekilde verilen sonuçlara göre SBR/NR matrisli kauçuk bileşikler incelendiğinde kauçuk malzemesi numuneleri sertlik değerleri artan bir grafik sergilemiştir. Fosforik asit (H_3PO_4) ve çinko klorür ($ZnCl_2$) kimyasal ajanları kullanılarak elde edilen aktif karbon dolgulu kauçuk bileşiklerde dolgu malzemesi yüzdesi arttıkça sertlik değerleri artma eğilimi göstermiştir. En yüksek sertlik değeri AKA20 kodlu bileşikte 77 Shore A, AKT20 kodlu bileşikte ise 84 Shore A ölçülmüştür. Akçakale, yaptığı bir çalışmada, NR/SBR kauçuk hamuruna, karbon siyahı yanında mika tozu, salpa tozu, cam küre, cam elyafı, ve wollastonit gibi geleneksel olmayan dolgu malzemeleri kullanmıştır. SBR/NR kauçuk bileşiklerinde kullanılan dolgu malzemelerinin kauçuğun yoğunluk değerlerine ve sertlik ölçümlerine etkileri analiz edilmiştir. Analiz sonucunda bütün bileşiklerde yoğunluk değerlerinin istenilen standartta, sertlik değerlerinin de bütün bileşiklerde artış gösterdiği sonucu elde edilmiştir [122]. Yapılan bir diğer çalışmada Egwaikhide ve arkadaşları NR kauçuk matrisli bileşikte karbon siyahının yanında dolgu malzemesi olarak tarımsal atık olan hindistancevizi liflerini kullanmışlardır. Elde edilen numunenin mekanik özelliklerini incelediklerinde dolgu miktarına göre kauçuğun çapraz bağlanma derecesinin arttığını gözlemlemişlerdir. Vulkanize doğal kauçuğun sertliğinin arttığı, şişme direncinin malzeme oranına bağlı olarak değiştiği, sürtünme aşınması ve esneme mukavemetinde önemsemeyecek seviyede azalma meydana geldiğini rapor etmişlerdir. Hindistancevizi lifinin karbon siyahı ile birlikte dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliğini kanıtlamışlardır [24]. Yapılan diğer bir çalışmada dolgu

malzemesinin ana malzemeden daha sert olması durumunda, malzeme içinde polimer zincirlerinin hareket kabiliyetinin kısıtlandığı ve kauçuk bileşiğinin daha sert bir malzemeye dönüştüğü bilgisi elde edilmiştir [145]. SBR/NR matrisli kauçuklarda dolgu malzemesi olarak kullanılan aktif karbonların , bileşiklerin çapraz bağ yoğunluklarını sertlik değerlerini arttırdığını bu yönüyle yapılan çalışmalarla paralellik gösterdiği düşünülmektedir.

7.5. Kopma Dayanımı Test Sonuçları

Kauçuk sektöründe yüzde birim uzama (kopma uzama) değerinin minimum %200 olması istenmektedir [176]. Kopma dayanımı minimum değerinin ise TS 5499 standartlarına göre 5,88 Mpa olması gerektiği rapor edilmiştir [177]. Özel şartlar belirtilmediği sürece ayakkabı tabanında dayanıklılığı test etmek için bu değerler baz alınmaktadır. Şekil 7.7 ve Şekil 7.8’de aktif karbon dolgulu bileşiklerin kopma dayanımları ve yüzde birim uzama değerleri grafikler üzerinde gösterilmiştir.



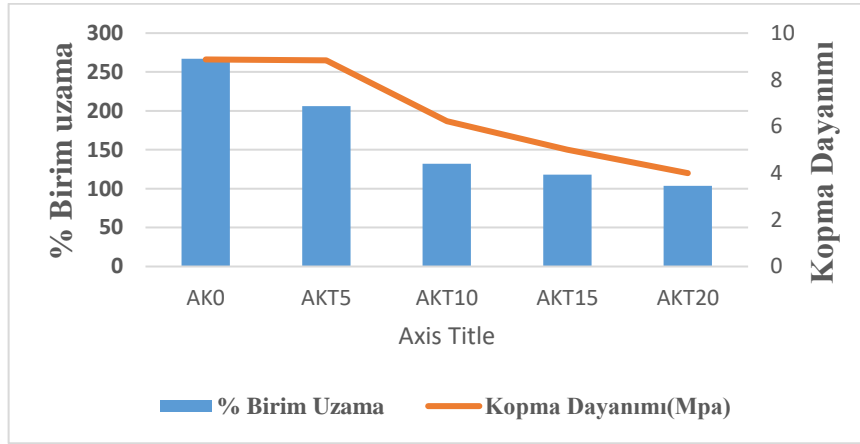
Şekil 7.7. Bileşiklerin kopma dayanımı ve % de uzama değişim grafikleri

SBR /NR kauçuk hamuruna takviye edici bir dolgu maddesi katılmadığında fiziksel ve mekanik özellikleri çok zayıf değerlerde olmaktadır. Çeşitli oranlarda dolgu malzemeleri ilave edilmesi kauçuk malzemelerin kopma mukavemetini etkilemektedir. Bu etki dolgu malzemesinin tane boyutu, malzeme içinde miktarı, çapraz bağ yapısı ve üretim yöntemleri gibi faktörlere göre değişmektedir [145]. Kauçuk matrisli bileşiklerin dolgu malzemeleriyle kuvvetlendirilme etkisini ölçmek için çekme testi uygulanmaktadır. Kauçuk matrisli bileşiğin kopma dayanımı ve birim uzama değerleri dolgu malzemesinin yüzey enerjisi hakkında bilgi vermektedir. Şekil 7.7’den elde edilen test sonuçlarına göre AKA kodlu

bileşiklerde birim uzama değerleri artan bir grafik sergilemiştir. AKA20 kodlu bileşiğin yüzde birim uzama değeri % 482 ile en yüksek değerdedir. Kalan diğer bileşiklerin yüzde birim uzama değerleri sırasıyla (AK0, AKA5, AKA10, AKA15) % 265, % 267, % 289, %346 oranlarındadır. Standart yüzde birim uzama değerleri minimum (%200) değere gör % 32,5 'den % 141'e kadar artmıştır.

Kopma dayanımı sonuçları da sınır değer 5,88 Mpa dan büyüktür. AKA20 kodlu bileşiğin maksimum kopma dayanımı değeri 13,061 Mpa ile en yüksek değerdedir. Bileşiklerin kopma dayanım değerleri sınır değere göre karşılaştırıldığında kopma dayanımı değerleri % 29 ile %122 aralığında artış göstermiştir. Yuvaraj ve arkadaşları tabakhane katı atığından elde ettikleri aktif karbonu (AC) taban kauçuğu yapımında kullanmışlardır. Karboksillenmiş Nitril Bütadien (XNBR) kauçuğuna , CaO (kalsiyum oksit)-AC ile sentezlenmiş dolgu malzemesini ilave etmişlerdir. Taban kauçuğunun mekanik özelliklerini karşılaştırmak için örnek bileşik olarak geleneksel dolgu malzemesi karbon siyahını taban kauçuğunda kullanmışlardır. Kauçuk bileşiğinde CaO (kalsiyum oksit) kullanılmasındaki amacı kalsiyum oksitin kauçuk matris ile iyonik bağ oluşturarak kauçuğun vulkanizasyon özelliklerinin iyileştirmesi olarak açıklanmıştır. CaO-AC dolgu malzemeli taban kauçuğunun kopma dayanımı 9 Mpa , karbon siyahı dolgu malzemesinden elde edileni ise 9,5 Mpa 'dır. Yüzde birim uzama değerleri de sırasıyla % 398 ve % 379 bulunmuştur. Yüzde birim uzama değerinin karbon siyahı dolgu malzemeli taban kauçuğundan büyük çıkmasının sebebini aktif karbonun yüksek sıcaklıkta küçük gözenek hacmi oluşturması ile açıklanmıştır. CaO-AC dolgulu taban kauçuğunun iyileştirilmesi gereken tek özelliğin aşınma direnci hacim kaybı (% 173) olduğu belirtilmiştir. Aşınma direncinin karbon siyahından (% 136) fazla olmasını aktif karbonun partikül boyutunun büyüklüğü ile yorumlanmıştır. Çünkü aktif karbonun partikül boyutunun oldukça küçük ve yapısının gelişmiş olması Young modülü üzerindeki kuvvetlendirici etkisini artırmaktadır [178]. Yapılan çalışma ile ayakkabı dış tabanı imalatında dolgu malzemesi olarak karbon siyahının yerine kalsiyum oksit-aktif karbonun tercih edilmesinin hem ekonomik hem de geri dönüşüm bakımından uygun olacağı belirtilmiştir.

Şekil 7.8’de diğer bir deney grubunun AKT kodlu bileşiklerin test sonuçları değerlendirilecektir.



Şekil 7.8. Bileşiklerin kopma dayanımı ve % de uzama değişim grafikleri

Şekil 7.8’deki sonuçlar incelendiğinde, bileşiklerin içindeki dolgu malzemeleri yüzdeleri arttıkça yüzde birim uzama değerlerinde ve kopma dayanımlarında azalma görülmektedir. Aktif karbon dolgulu AKT10, AKT15 ve AKT20 kodlu bileşiklerin yüzde birim uzama değerleri (% 132, % 118 ve % 103,67) düşük çıkmıştır. AKT0 ve AKT5 kodlu bileşikler standart değerden sırasıyla % 25 ve % 3 fazla değerdedir. AKT20 ve AKT15 kodlu bileşiklerin kopma dayanımları da standart değerden (5,88Mpa) düşük çıkmıştır. AKT0, AKT5, AKT10 kodlu bileşiklerin kopma dayanım değerleri sırasıyla 8,87 Mpa , 8,83 Mpa ve 6,22 MPa’ dır. Kopma dayanımı değer aralıkları % 5 ve % 50 aralığında artış göstermiştir.

Dolgu malzemeleri ve kauçuklar arasındaki bağlanma, hareketli fonksiyonel gruplar ve aktif yüzey enerjileri ile ilgilidir. Dolgu malzemesinin enerjisi kauçuğun yüzey enerjisinden büyük veya eşit olmalıdır. Çünkü ara yüzeyler arasında hidrojen bağları, lewis asit-baz ve london etkileşimleri vb. diğer aktif etkileşimler kauçuk yüzeyinde adsorpsiyon işlevi görmekte ve dolguların kauçuk yüzeyine bağlanmasını sağlamaktadır [179]. Organik dolgu malzemelerini kullanmanın birçok faydası olmasına rağmen pirinç kabuğu, fındık kabuğu tozu gibi selülozik hammaddelerin dezavantajı polar bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu durum onların apolar yapıda olan polipropilen ve polistiren gibi polimerlerle zayıf ara yüz oluşturmasına sebep olmaktadır [180]. Lay ve arkadaşları yörelerine özgü kuru yapraklardan fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretmişler ve kauçuk içinde kullanmışlardır. Hazırladıkları bileşiklerin mekanik özelliklerini dolgu malzemesiz kauçuk bileşik ile karşılaştırdıklarında, aktif karbon ve karbon siyahlı bileşiklerin yüzde birim uzama değerleri

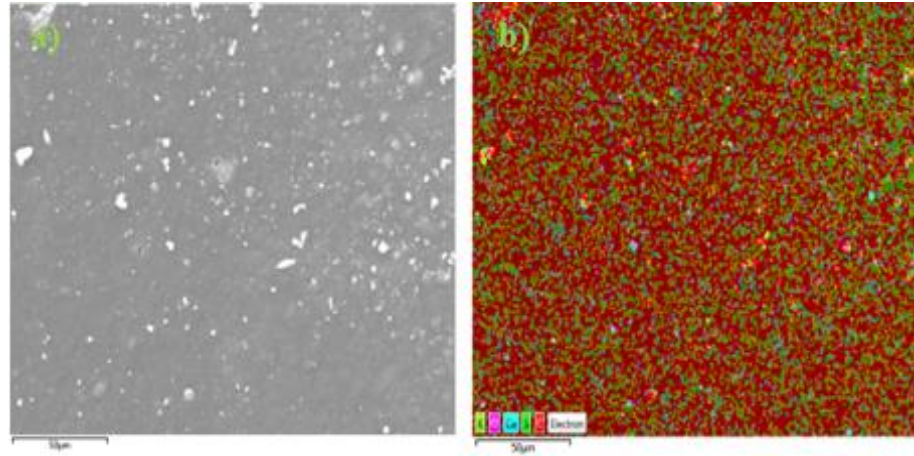
düşük çıkmıştır. Bu durum kauçuk matrise fiziksel ve kimyasal olarak bağlanan dolgu malzemelerinin kauçuk zinciri hareketsizleştirilmesi olarak açıklanmıştır. Hareketsiz kalan kauçuk matrisler kauçuk molekül zincirlerin hareketini kısıtlayarak katı bir cisim gibi davranmasına neden olmuştur. Ayrıca karbon siyahı ve kauçuk molekül arasındaki güçlü bağ vulkanizasyon sırasında hareketliliği azaltmıştır. Düşük hareketlilik karbon siyahlı kauçuk bileşiklerin çabuk bozulmasına yüzde birim uzama değerlerinin de aktif karbonlu bileşiklerden düşük çıkmasına neden olmuştur [45].

Nooun ve arkadaşlarının yaptıkları yeni bir çalışmada, farklı sıcaklıklarda ürettikleri aktif karbonları kauçuk içerisine % 0, 5, 10, 15, 20 oranlarında ilave etmişlerdir. Aktif karbon oranı % 5 olan kauçuk bileşiminde kopma dayanım değeri en yüksek oran 1,40 Mpa'a yükselmiş fakat aktif karbon oranı arttıkça en son % 20 oranında 0,80 Mpa değerine kadar düşme göstermiştir. Bu sonuçlara göre yüksek oranda dolgu malzemesi yüklemesinin kopma dayanımının artmasında pozitif etkisi olmadığı, yükün kauçuk matris ve dolgu malzemesi arasında etkili bir şekilde dağıtılmasının önemli olduğu vurgulanmıştır. Yüksek oranda aktif karbon içeriğinin kauçuğun polimer hareketliliğini sınırlayabildiği ve elastik özelliği azaltıp sertliği azalttığı yorumunda bulunmuşlardır [48].

7.6. Bileşiklerin Elementel Analizi ve FE-SEM Görüntülerinin Yorumlanması

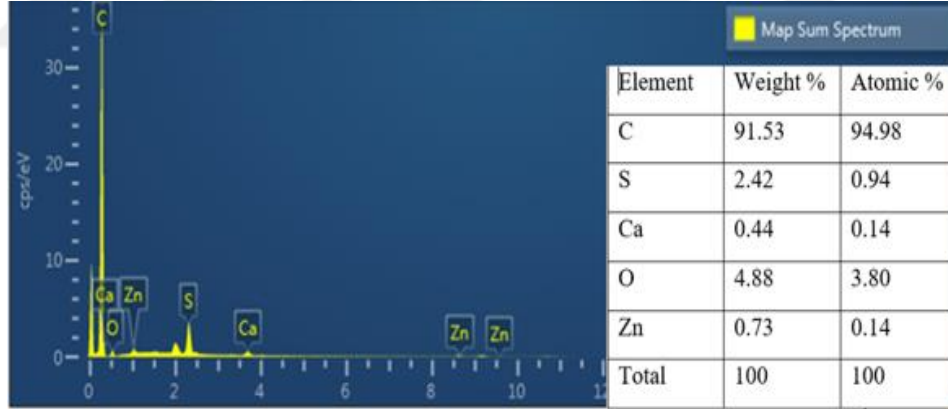
Deney numuneleri AK0,AKA (%5, 10, 15, 20) ve AKT (%5, 10, 15, 20) kodlu bileşiklerin çekme testi sonrası kırık yüzeyleri incelenerek kopma davranışları ve elementel içeriği hakkında bilgi sahibi olmak için FE-SEM görüntüleri ve X-Ray MAP yöntemleri kullanılmıştır.

7.6.1. AK0 orijinal bileşiminin kopma yüzeylerinin incelenmesi

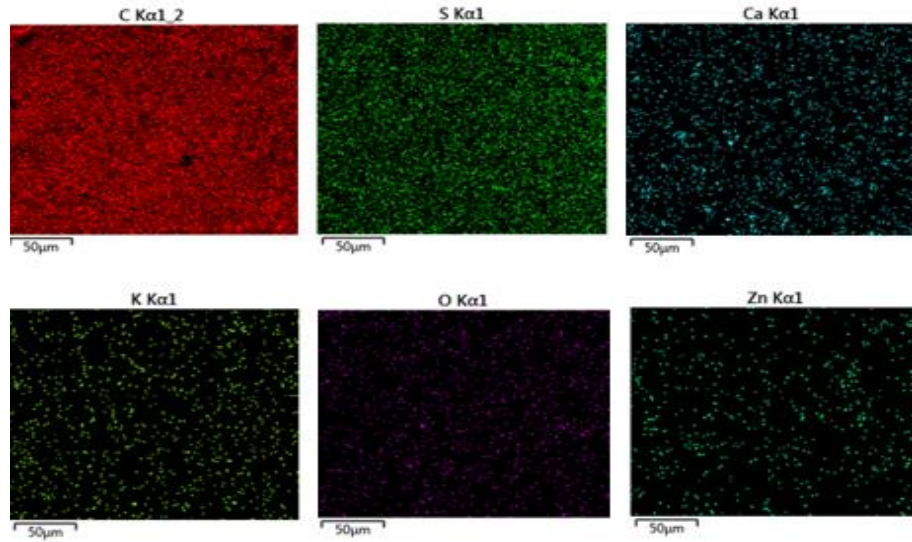


Şekil 7.9.a) Orijinal AK0 kodlu bileşimin mikro yapısı b) Elementlerin dağılışı

Şekil 7.9’da orijinal bileşimin kopma testinde kırılan yüzeyin EDX analizi verilmiştir. Şekil 7.9’ da orijinal bileşimin içerisinde bulunan C, S, Ca, O, Zn elementlerinden oluşan elementel analiz grafiği sunulmaktadır. Bileşik içerisinde kütlece en çok C (karbon) ve O (oksijen) elementlerinin olduğu saptanmıştır.



Şekil 7.10. Orijinal bileşimin elementel grafik analizi

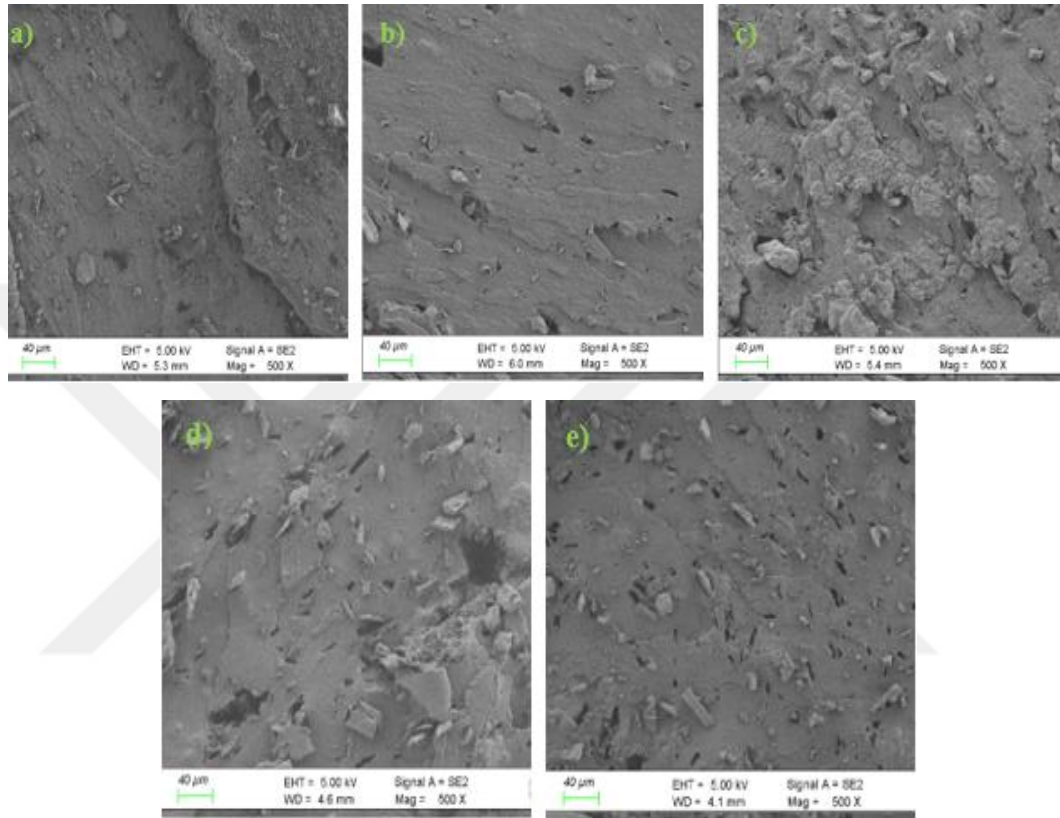


Şekil 7.11. AK0 kodlu bileşiğe ait elementlerin dağılımları X-Ray Mapping görüntüleri

Şekil 7' de AK0 kodlu bileşiğin elementel grafik analizi ve X-Ray Mapping görüntüleri incelendiğinde karbon, kükürt, oksijen, potasyum, çinko elementlerinin yüzeyde homojen bir dağılım gösterdiği, Kalsiyum elementinin de yüzeyde heterojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. İlave edilen katkı ve dolgu malzemelerinin matris malzeme içerisinde Ca hariç homojen olarak dağıldığı tespit edilmiştir.

7.6.2.AKA kodlu bileşiklerin kopma yüzeylerinin incelenmesi

AK0 ve AKA5, AKA10, AKA15, AKA20 kodlu bileşiklere uygulanan çekme gerilmesi sonrasında kopma yüzeylerine ait FE-SEM görüntüleri Şekil 7.12 'de verilmiştir.

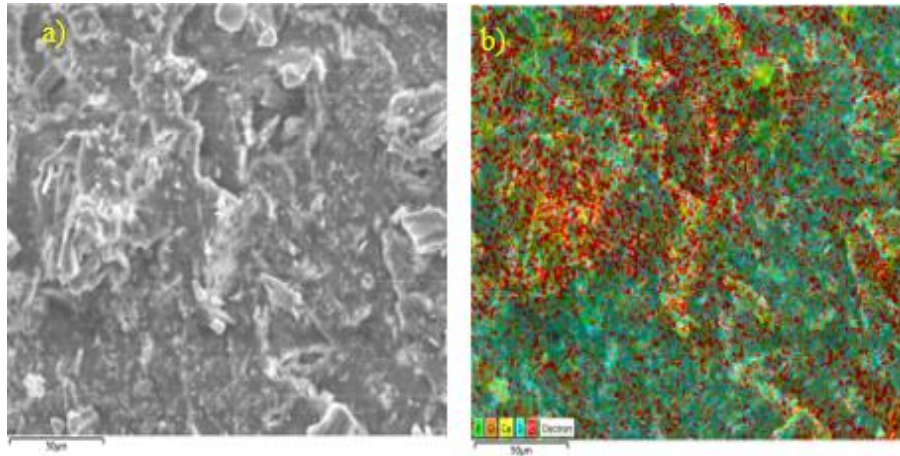


Şekil 7.12.a)AK0 b)AKA5 c)AKA10 d)AKA15 e)AKA20 bileşiklerin FE-SEM yüzeyleri

Şekil 7.12 'de gösterilen FE-SEM görüntüleri incelendiğinde bileşiklerden orijinal AK0 bileşiğinin (Şekil 7.a) diğer bileşiklerden tek farkı bileşik içinde %30 karbon siyahı dolgusu bulunmasıdır.AKA5 bileşiğinde bu oran %25 karbon siyahı, %5 aktif karbon asit dolgusu şeklinde toplam oran %30 oluncaya kadar diğer bileşiklere de ilave edilmiştir. Çekme gerilmeleri sonucunda bileşiklerin yüzey görüntülerinde değişimler görülmektedir. Bashir ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada doğal kauçuk lateks köpüğüne dolgu malzemesi olarak yumurta kabuğu tozunu %0, %2,5, %5, %7,5, %10 oranlarında ilave etmişlerdir. FE-SEM görüntüleri incelendiği zaman yumurta kabuğu tozu doğal kauçuk matrisi ile etkileşim halinde homojen dağılım göstermiştir. Dolgu malzemesinin yüzde miktarı arttıkça gözenek boyutunda sınırlı varyasyonlar görülmektedir. Bu bilgi kopma dayanımı

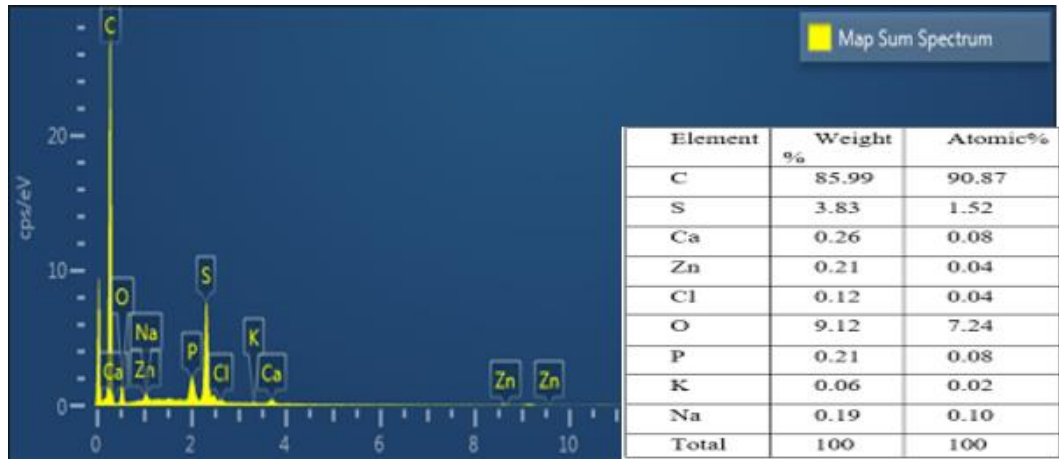
değerlerinin %5, %7,5, %10 dolgu oranlarında artış göstermesi, uzama kuvvetinin (M100) ve sertlik değerlerinin artması ile desteklenmektedir [181].

Yapılan çalışmada AKA kodlu bileşiklerin aktif karbon oranları arttıkça kopma yüzeylerinin gözenek boyutlarında farklılıklar olduğu görülmektedir. AKA5 kodlu bileşiklerden itibaren boyut farklılıklarının oluşması kopma dayanımı ve sertlik değerlerinin artması, yumurta kabuğu tozu dolgu malzemesiyle yapılan çalışma ile benzerlikler göstermiştir. Çağıl E.'nin yaptığı tez çalışmasında SBR/NR kauçuk hamuruna dolgu malzemesi olarak karbon siyahının yanında A-poss nano tanecikleri ilave etmiştir. Yüzde altı oranında nano tanecik ilavesinde kauçuk yüzeyinde kümelenmelerin olduğu görülmektedir. Kümelenmelerin sebebinin dolgu-dolgu ara yüz etkileşiminin dolgu-kauçuk etkileşiminden daha baskın olduğu olarak açıklanmıştır [182]. Yapılan çalışma örnek alınarak AKA10 kodlu bileşik yüzeyinde görülen kümelenmelerin nedeninin karbon siyahı ve aktif karbon etkileşiminin dolgu-kauçuk etkileşiminden daha yoğun olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kauçuk bileşikte yoğunluk değerleri düştüğü için yüzeyde boşluklar meydana gelmektedir. Parçacıkların bir kısmının kauçuk matrisle dolgu arasında etkileşimi azaldığı ve ayrıştığı için boşluklardan dışarı çıkarak kümelenme oluşturma eğilimi göstermiştir.

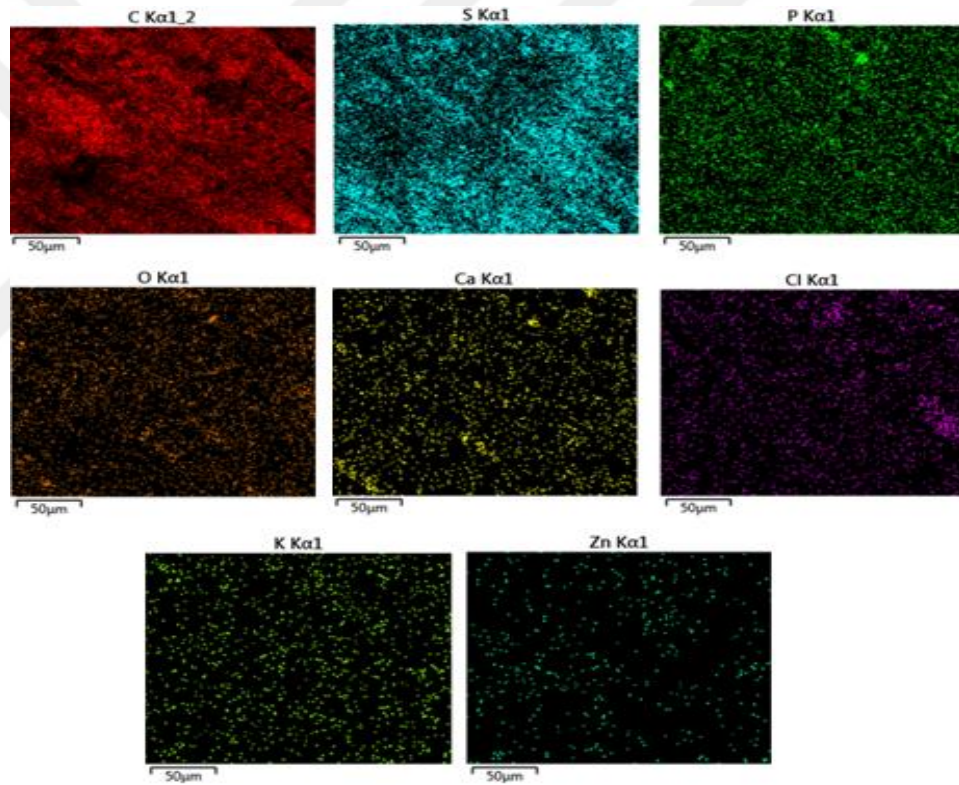


Şekil 7.13. a)AKA20 bileşiğin mikro yapısı b) Elementlerin dağılışı

Şekil 7.13’de aktif karbon dolgululu bileşiklerin ana matris içerisinde heterojen dağılarak birbirleri arasında ara yüzeyler meydana getirir. EDX ile elementlerinin yerinin belirlenmesi ve elementlerin dağılımlarının daha net görülebilmesi için dolgu miktarı en fazla olan AKA20’ye ait kopma numunesi incelenmiştir.



Şekil 7.14. AKA20 bileşiğin elementel grafik analizi

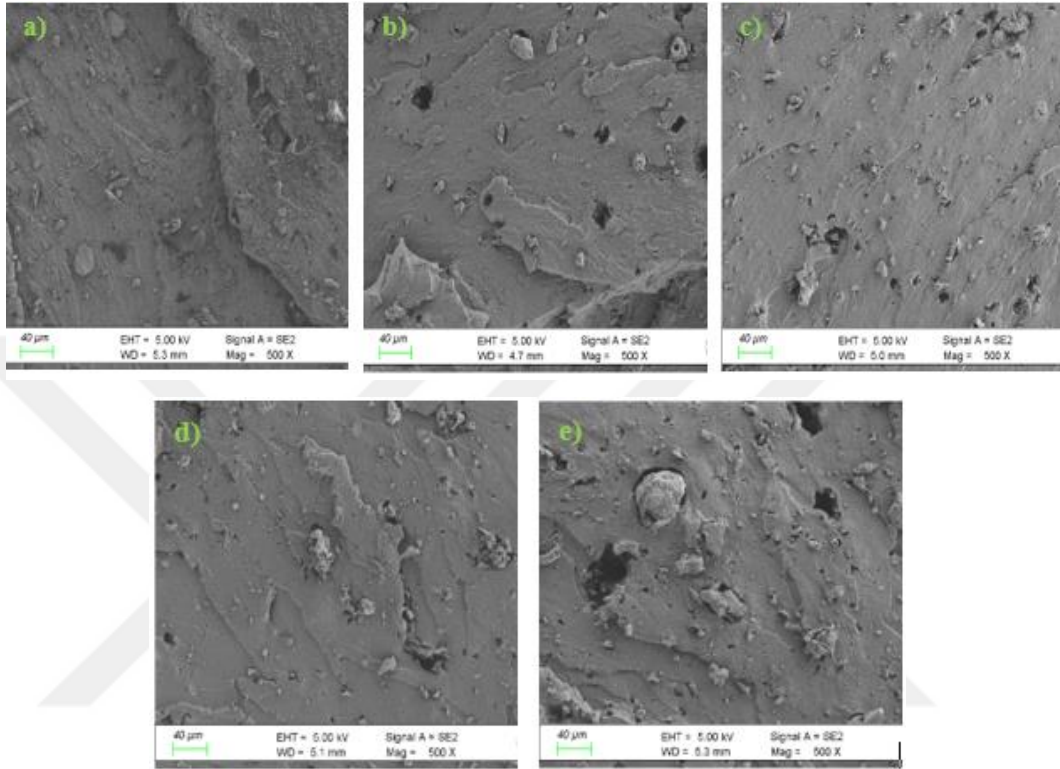


Şekil 7.15. AKA20 bileşiğinde görülen elementlerin dağılımı X-ray Mapping görüntüleri

AKA kodlu bileşiklerin kopma yüzeyinde bulunan karbon, kükürt, fosfor, oksijen, kalsiyum, klor, potasyum, çinko elementlerinin dağılımı Şekil 7.15'te gösterilmektedir. Görüntüler incelendiğinde Oksijen, Kalsiyum ve Fosfor elementleri heterojen dağılım, karbon, kükürt, kalsiyum, klor, çinko elementlerin ise homojen dağılım gösterdiği görülmektedir.

7.6.3. AKT kodlu bileşiklerin kopma yüzeylerinin incelenmesi

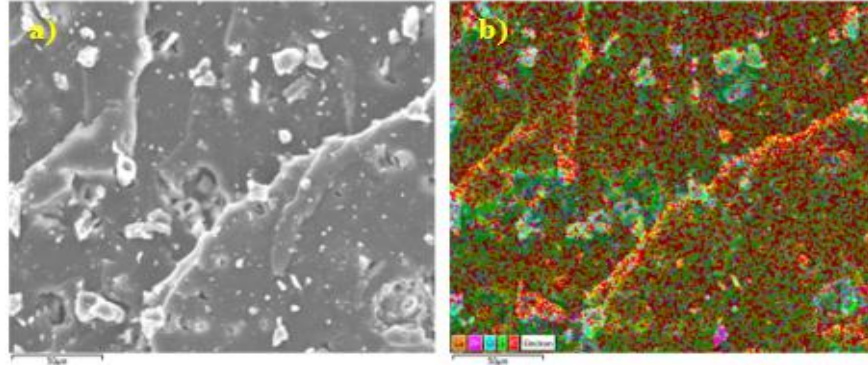
AK0 ve AKT5,AKT10,AKT15,AKT20 kodlu bileşiklere uygulanan çekme gerilmesi sonrasında kopma yüzeylerine ait FE-SEM görüntüleri Şekil7.16 'da verilmiştir.



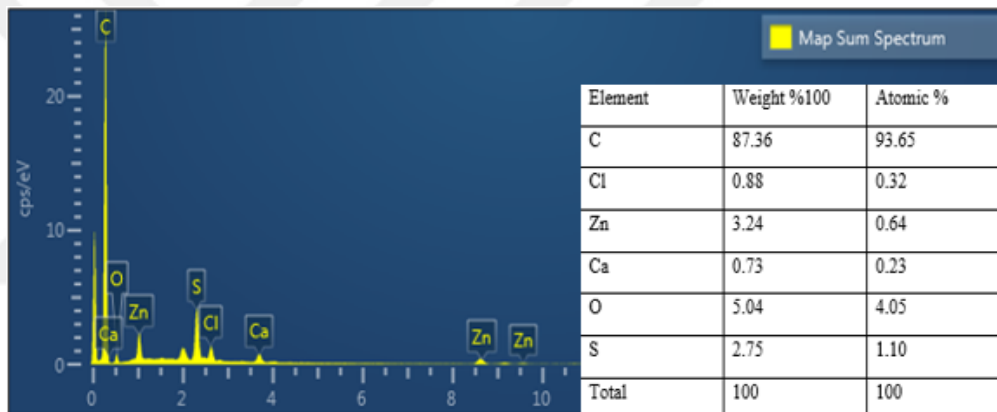
Şekil 7.16. a)AK0 b)AKT5 c)AKT10 d)AKT15 e)AKT20 bileşik. kopma yüzeyleri

Şekil 7.16'da SBR/NR matris yapılı kauçuklara sırasıyla % 0, % 5, %10, % 15, % 20 oranlarında aktif karbonlu organik dolgu maddeleri ilave edilmiştir. Çekme testleri sonrası kopma yüzeylerinin FE-SEM görüntüleri incelendiğinde, dolgu miktarının arttıkça heterojen görünümlü pürüzlü dağılımların oluştuğu, küçük yırtılmalar ve boşluklu yapıların oluştuğu görülmektedir. Ayrıca kullanılan katkı ve dolgu malzemelerinin iri taneli yapısının yüzeye doğru çıkıntı oluşturduğu AKT20 kodlu bileşikte açıkça görülmektedir. Polimerlerde kullanılan dolgu malzemelerinin tane boyutları büyüdükçe kauçuk dayanımı olumsuz etkilenmektedir [183]. Mishra ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada çekme testi sonrası yüzey görüntülerinde oluşan düzensiz ve şekilsiz dolgu malzemelerinin kauçuk matrislerin mukavemetinde düşüslere sebep olabileceğini rapor etmişlerdir. Bu durum dolgu malzemesinin polimer matrisinden aktarılan gerilimleri karşılayamamasıyla açıklanmıştır [184]. Bölüm 7.5'te kopma dayanımı ve birim yüzde uzama değerlerinin AKT kodlu

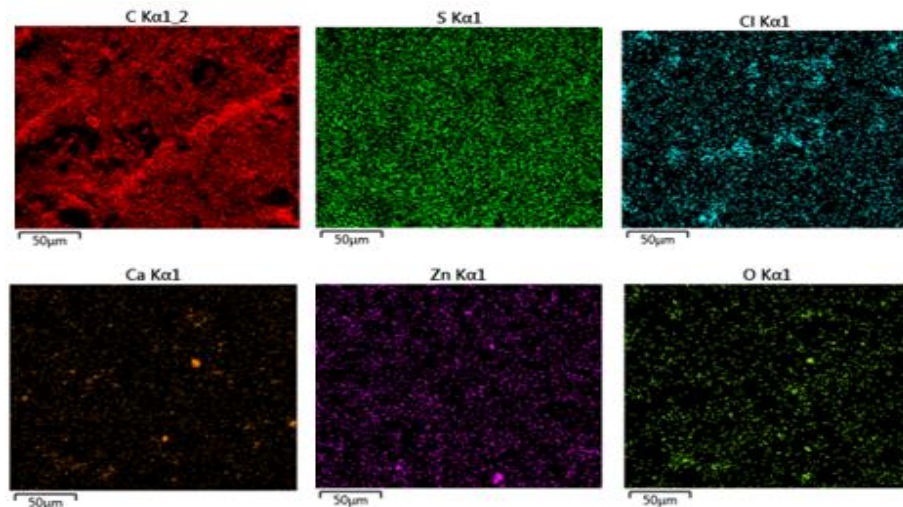
bileşiklerde standart değerlerden düşük veya sınırda çıkması literatür çalışmasını desteklemektedir.



Şekil 7.17.a)AKT20 bileşiğinin mikro yapısı b)Elementlerin dağılışı



Şekil 7.18. AKT20 bileşiğinin elementel grafik analizi

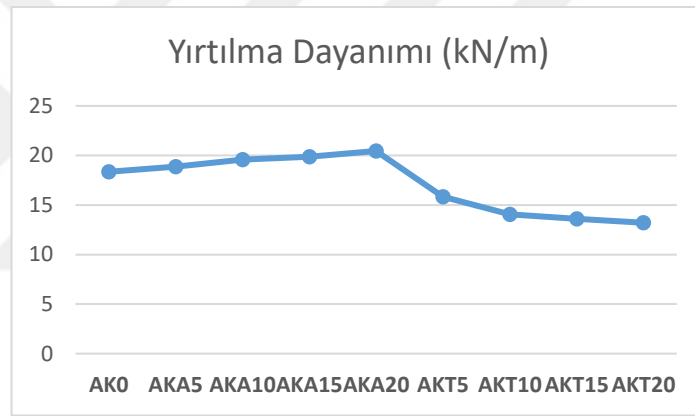


Şekil 7.19. AKT20 bileşiğinde görülen element dağılışı. X-ray Mapping görüntüleri

AKT20 bileşiğine ait kopma yüzeyin X-Ray MAP görüntülerinden karbon, kükürt, klor, kalsiyum, çinko ve oksijen elementlerin dağılımı şekil 7.19'da verilmiştir. AKT20 bileşiğinin yüzeyi incelendiğinde karbon, kükürt, klor, kalsiyum, çinko ve oksijen elementleri vulkanizasyon işlemi sırasında bileşiğe eklenen aktif karbonun inorganik bileşimleri ve kullanılan katkı maddelerinden oluşmaktadır. Karbon, kükürt ve klor elementleri homojen diğer kalsiyum, çinko ve oksijen elementleri heterojen bir görünüm oluşturmaktadırlar.

7.7.Yırtılma Deney Sonuçları

SBR/NR kauçuk matrisli malzemelerden ürettiğimiz deney numunelerinin yırtılma dayanım testleri $8 \pm 0,8$ mm/sn hızla ve 250 N yük altında yapılmıştır.



Şekil 7.20. AK0, AKA ve AKT bileşiklerin yırtılma dayanım test sonuçları

Dolgu malzemeleri genellikle kauçuğun özelliklerini güçlendirmek için ya da maliyeti düşürmek için kullanılmaktadır. Güçlendirici dolgu malzemeleri kauçuk matrislerin mekanik özelliklerini, yırtılma ve aşınma dayanımlarını artırmaktadırlar. Simon ve arkadaşları % 15, 30, 45 ve 60 oranında devulkanize olmamış SBR kauçuğu ve mikro dalga kullanarak devulkanize ettikleri kauçuğu birlikte kullanmışlardır. Bu iki özelliğe sahip kauçuk türlerinin vulkanizasyon üzerinde yumuşatıcı ve hızlandırıcı etkisi olmuştur. Sadece devulkanize kauçuk ile yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında kopma ve yırtılma dayanımı sonuçlarının arttığı rapor edilmiştir [174]. Kalsiyum karbonat , kaolin kili , çökeltilmiş silika veya amorf silika , talk , barit kauçuk bileşiğinin yırtılma mukavemetini, kimyasal direncini yükselten siyah olmayan dolgu malzemeleridir [185]. Fakat bu durum organik dolgu malzemelerinde değişkenlik göstermiştir. Aktif karbon ile yapılan çalışmada AKA kodlu

bileşikte yırtılma dayanım değerlerinde artma, AKT kodlu bileşiğin yırtılma değerlerinde ise azalma görülmektedir.

Şekil 7.20'deki sonuçlara göre yırtılma dayanım değerleri, AKA ve AKT kodlu bileşikler için değişkenlik göstermiştir. AKA kodlu bileşiklerde dolgu malzeme yüzdesi arttıkça yırtılma dayanımı değerleri artmıştır. En yüksek yırtılma dayanımı aktif karbon dolgulu AKA20 kodlu bileşiğe ait 20,45 kN/m'dir. AKT kodlu bileşiklerde ise dolgu malzemesi yüzdesi arttıkça yırtılma dayanımı değerleri azalmıştır. En küçük yırtılma dayanım değeri ise AKT20 kodlu bileşikte 13,21 kN/m'dir. SBR/NR matrisli kauçukların fiziksel ve kimyasal özellikleri vulkanizasyon işlemi sırasında oluştuğu için elde edilen bu değerler kullanılan dolgu ve katkı malzemelerinin özelliklerine, ilave edilme yüzdelerine, pişme derecesine, çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak değişiklik göstermiştir [186]. Yırtılma dayanımı test sonuçlarının bölüm 7.5'te yapılan kopma dayanımı, birim yüzde uzama test sonuçları değerleriyle paralel çıkması, yırtılma dayanımının kopma dayanımı ve % birim uzama ile doğru orantılı geliştiğini göstermektedir.

8. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Dolgu malzemesi olarak kullanılan aktif karbonların, yüzey özelliklerini ve gözenekliliğin gelişimini incelemek için FE-SEM, FT-IR, EDS, Mapping çalışmaları yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda atık kağıttan aktif karbon üretiminde gözenek ve yüzey alanı açısından benzerlikler olduğu için aktivasyon ajanı olarak çinko klorürün kullanılması tavsiye edilmektedir. Tez çalışmasının ikinci bölümünde üretilen aktif karbonları SBR ve NR kauçuk matrislere farklı yüzdelik dilimlerinde ilave ederek orijinal numuneyle birlikte 9 deney numunesi (AK0, AKA5, AKA10, AKA15, AKA20 ve AKT5, AKT10, AKT15, AKT20) elde edilmiştir. Genel olarak test sonuçları özetlenirse;

Fosforik asit (H_3PO_4) ve çinko klorür ($ZnCl_2$) aktivite ajanı ile üretilen aktif karbonun kauçuk bileşiklere ilave edilmesi neticesinde elde edilen en düşük yoğunluk değeri AKA20 kodlu bileşikte $1,065 \text{ g/cm}^3$, en düşük yoğunluk değeri ise AKT20 kodlu bileşikte $1,07 \text{ gr/cm}^3$ elde edilmiştir. En yüksek sertlik değeri AKA20 kodlu bileşikte 77 Shore A, AKT20 kodlu bileşikte ise 84 Shore A ölçülmüştür.

Mekanik test sonuçlarına göre AKA kodlu bileşiklerde dolgu malzemesi yüzde miktarı arttıkça yüzde birim uzama, kopma dayanımı ve yırtılma dayanımı değerleri artan bir grafik sergilemiştir. Standart yüzde birim uzama değerleri minimum (%200) değere göre % 32,5 'den % 141'e kadar artmıştır. Bileşiklerin kopma dayanım değerleri de % 29 ile %122 aralığında artış göstermiştir.

AKT kodlu bileşiklerde ise bileşiklerin içindeki dolgu malzemeleri yüzdeleri arttıkça yüzde birim uzama değerlerinde, kopma dayanımlarında ve yırtılma dayanımı değerlerinde azalma görülmektedir. AKT10, AKT15 ve AKT20 kodlu bileşiklerin yüzde birim uzama değerleri (% 132, % 118 ve % 103,67) istenen en az değer (% 200) altında kalmıştır. AKT20 ve AKT15 kodlu bileşiklerin kopma dayanımları da standart değer (5,88Mpa) altında ve yırtılma dayanımı değerleri de azalan bir grafik seyretmiştir.

SBR/NR kauçuk matrisli bileşiklere uygulanan çekme testlerinden sonra uygulanan FE-SEM görüntüleri, EDX ile elementlerinin belirlenmesi, X-ray Mapping görüntüleri;

mekanik testlerin analizini değerlendirmemize yardımcı olmuştur. Genel olarak AKA kodlu ve AKT kodlu bileşikler dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Fakat dolgu malzemesi olarak kullanılacak malzeme özellikleri farklı olmalıdır. AKA kodlu bileşikler dolgu malzemesi olarak darbelere dayanıklı sert malzemelerde, AKT kodlu bileşiklerin ise üzerine yük uygulanmayacak sert olmayan malzemelerde kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmektedir.

Genel sonuçlara göre önerilerde bulunmak gerekirse;

Üzerinde yaşadığımız kara parçasının önemli sorunlarından biri atık malzemeleri doğaya zarar vermeden depolamak ya da geri dönüşüm yoluyla tekrar kullanılmasını sağlamaktır. Uzun yıllardır aktif karbon üretimi kömürden elde edildiği için dünya kaynaklarını tüketmekte ve hammadde ihtiyacı sorunlarıyla mücadele etmektedir. Aktif karbon üretiminin sadece atık kağıttan değil birçok tarımsal atıktan da elde edilebilmesi hammadde sorununa ve geri dönüşüm ekonomisine katkı sağlayabilir. Bu yüzden daha çok geri dönüşüm malzemesi özellikle buğday, arpa, ayçiçeği, mısır koçanı, zeytin, kiraz, kayısı çekirdekleri vb tarımsal atıklar kullanılabilir.

SBR/NR kauçuk matrisli bileşiklere yapılan testlere ilaveten çapraz bağ yoğunluğu için kalıcı deformasyon testi, şişme deneyi yapılabilir. Mekanik testlere ek aşınma deneyleri ve esnetme testleri ilave edilebilir. Katkı ve dolgu malzemeleri sabit tutularak farklı sentetik kauçuklar kullanılmasının uygun olup olmadığı araştırılabilir.

Atık kağıttan üretilen dolgu malzemelerinden AKA kodlu bileşikler ayakkabı tabanı, araç lastiği gibi darbeye dayanıklı sert, AKT kodlu bileşikler ise eldiven, balon vb. yumuşak ürünlerde kullanılabilmesi daha uygundur. Bu tür ürünlerde dolgu malzemesi olarak kullanılması hazır alınan dolgu malzemelerine göre daha ekonomik olacağı için katma değer vergisine dolaylı olarakta ülke ekonomisine pozitif etki edeceği düşünülmektedir.

9. KAYNAKLAR

- [1] Anonim, Sivas ili Aktif Karbon Üretimi Fizibilite Raporu, *Orta Anadolu Kalkınma Ajansı*, Kayseri, 2021.
- [2] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, M. Sillanpää, An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, *Chemical Engineering Journal*. 219 (2013) 499-511. doi:10.1016/j.cej.2012.12.038.
- [3] H.Akyıldız, H₃PO₄ Aktivasyon ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi, Yüksek lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya müh.Anabilim Dalı, 2007.
- [4] Ş. Bülbül, N. Akçakale, M. Yaşar, H. Gökmeşe, The effect of wood ash on the mechanical properties of rubber compounds, *Materiali in Tehnologije*. 53 (2019) 333-339. doi:10.17222/mit.2018.126.
- [5] M.E. Ergün, S. Bulbul, Production and characterization of activated carbon from Black Poplar (*Populus Nigra*) wood waste with different chemical activation methods, *International Advanced Researches and Engineering Journal*. 6 (2022) 167-175. doi:10.35860/iarej.1161044.
- [6] W.-H. Qu, Y.-Y. Xu, A.-H. Lu, X.-Q. Zhang, W.-C. Li, Converting biowaste corncob residue into high value added porous carbon for supercapacitor electrodes, *Bioresource Technology*. 189 (2015) 285-291. doi:10.1016/j.biortech.2015.04.005.
- [7] X. Liu, C. Zhang, Z. Geng, M. Cai, High-pressure hydrogen storage and optimizing fabrication of corncob-derived activated carbon, *Microporous and Mesoporous Materials*. 194 (2014) 60-65. doi:10.1016/j.micromeso.2014.04.005.
- [8] Bülbül Ş., Akçatepe N., The Production and mechanical Properties of carburized Corn Cob Ash added Rubber Compounds, *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*,. 72 (2009) 30-35.
- [9] H.B. Quesada, A.T.A. Baptista, L.F. Cusioli, D. Seibert, C. de Oliveira Bezerra, R. Bergamasco, Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review, *Chemosphere*. 222 (2019) 766-780. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.02.009.
- [10] Esra Pay, Taşıt lastiklerinin Tasarım ve Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enst.*, İstanbul, 2009.
- [11] S.Erkek, Karbon Siyahı /Yağ ve Karbon Siyahı /Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM,NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi*, 2007.
- [12] S. Şaşmaz, Investigation of effects of Chrome -Tanned Leather additives in Natural Rubber And Styrene-Butadiene Rubber, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enst.*, İstanbul, (2016).
- [13] N. Akçakale, S. Bülbül, The Effect of Mica Powder and Wollastonite Fillings on the Mechanical Properties of NR/SBR Type Elastomer Compounds, *Journal of Rubber Research*. 20 (2017) 11.
- [14] N. Suzuki, M. Ito, F. Yatsuyanagi, Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled SBR systems, *Polymer*. 46 (2005) 193-201. doi:10.1016/j.polymer.2004.10.066.
- [15] A.R. Payne, The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I, *Journal of Applied Polymer Science*. 6 (1962) 57-63. doi:10.1002/app.1962.070061906.
- [16] H. Sadeghi Ghari, A. Jalali-Arani, Nanocomposites based on natural rubber, organoclay and nano-calcium carbonate: Study on the structure, cure behavior, static

- and dynamic-mechanical properties, *Applied Clay Science*. 119 (2016) 348-357. doi:10.1016/j.clay.2015.11.001.
- [17] N. Akcakale, A. Demirer, E. Nart, I. Ozsert, Effects of glass spheres on the mechanical characteristics of NR-SBR type elastomers, *Sci. Res. Essays*.5(8),2010,758-762
- [18] D. De, P.Kr. Panda, M. Roy, S. Bhunia, Reinforcing effect of reclaim rubber on natural rubber/polybutadiene rubber blends, *Materials & Design*. 46 (2013) 142-150. doi:10.1016/j.matdes.2012.10.014.
- [19] Y. Gui, J. Zheng, X. Ye, D. Han, M. Xi, L. Zhang, Preparation and performance of silica/SBR masterbatches with high silica loading by latex compounding method, *Composites Part B: Engineering*. 85 (2016) 130-139. doi:10.1016/j.compositesb.2015.07.001.
- [20] S. Bulbul, N. Akcaka, H. Gokmese, O. Gok, M. Yasar, The effect on hardness and density of filling materials in NR/SBR rubber compounds, *Uluslararası İleri Araştırmalar ve Mühendislik Dergisi*,1(1), (2017),1- 4.
- [21] N.M. Ahmed, D.E. ElNashar, The effect of zinc oxide–phosphate core–shell pigments on the properties of blend rubber composites, *Materials & Design*. 44 (2013) 1-11. doi:10.1016/j.matdes.2012.07.016.
- [22] K. Ahmed, S.S. Nizami, N.Z. Raza, F. Habib, The effect of silica on the properties of marble sludge filled hybrid natural rubber composites, *Journal of King Saud University - Science*. 25 (2013) 331-339. doi:10.1016/j.jksus.2013.02.004.
- [23] S.M. Hosseini, M. Razzaghi-Kashani, Vulcanization kinetics of nano-silica filled styrene butadiene rubber, *Polymer*. 55 (2014) 6426-6434. doi:10.1016/j.polymer.2014.09.073.
- [24] Egwaikhide PA, Akporhoner EE, Okieimen FE, Effect of Coconut Fiber Filler on the Cure Characteristics Physico-Mechanical and Swelling Properties of Natural Rubber Vulcanisates, *International Journal of Physical Sciences*, 2(2), 2007, 39-46.
- [25] M. Ichazo, M. Hernández, C. Albano, J. González, Natural Rubber Filled With Woodflour; Influence of Particle Size, *Proc. of the 8th Polym. of Adv. Tech. Int. Sym.* 2005,13-14.M.
- [26] Ayo M.D, Madufor I.Ca, Ekebafé L.O, Chukwu M.N., Effect of Filler Carbonizing Temperature on the Mechanical Properties of Natural Rubber Composites, *Researcher*, 3(11),2011, 7-10 .
- [27] G.G.A. Böhm, M.N. Nguyen, Flocculation of carbon black in filled rubber compounds. I. Flocculation occurring in unvulcanized compounds during annealing at elevated temperatures, *Journal of Applied Polymer Science*. 55 (1995) 1041-1050. doi:10.1002/app.1995.070550707.
- [28] G.A. Bohm, W. Tomaszewski, W. Cole, T. Hogan, Furthering the understanding of the non linear response of filler reinforced elastomers, *Polymer*. 51 (2010) 2057-2068. doi:10.1016/j.polymer.2010.01.047.
- [29] L. Qu, G. Yu, L. Wang, C. Li, Q. Zhao, J. Li, Effect of filler-elastomer interactions on the mechanical and nonlinear viscoelastic behaviors of chemically modified silica-reinforced solution-polymerized styrene butadiene rubber, *Journal of Applied Polymer Science*. 126 (2012) 116-126. doi:10.1002/app.36677.
- [30] M. Maciejewska, M. Zaborski, The effect of zinc oxide nanoparticle morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer, *EXPRESS Polymer Letters*. 3 (2009). doi:10.3144/expresspolymlett.2009.68.
- [31] Oil Resistant Rubbers, (1998), Polysar International SA., Route de Beaumont 10 Ch- 1701, Fribourg, (t.y.).

- [32] D.-C. Li, H. Jiang, The thermochemical conversion of non-lignocellulosic biomass to form biochar: A review on characterizations and mechanism elucidation, *Bioresource Technology*. 246 (2017) 57-68. doi:10.1016/j.biortech.2017.07.029.
- [33] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, P. Boguta, Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 19 (2020) 191-215. doi:10.1007/s11157-020-09523-3.
- [34] S.C. Peterson, Silica-Milled Paulownia Biochar as Partial Replacement of Carbon Black Filler in Natural Rubber, *Journal of Composites Science*. 3 (2019) 107. doi:10.3390/jcs3040107.
- [35] S.C. Peterson, S.R. Chandrasekaran, B.K. Sharma, Birchwood biochar as partial carbon black replacement in styrene-butadiene rubber composites, *Journal of Elastomers & Plastics*. 48 (2016) 305-316. doi:10.1177/0095244315576241.
- [36] S. Greenough, J.K. Kurian, Y. Gariépy, S. Prasher, C.Y. Khripin, J.J. Mehlem, M.-J. Dumont, Protein-based biochars as potential renewable fillers in styrene-butadiene rubber composites, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 167 (2022) 105697. doi:10.1016/j.jaap.2022.105697.
- [37] J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Preparation of Hemp-Derived Activated Carbon Monoliths. Adsorption of Water Vapor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47 (2008) 1288-1296. doi:10.1021/ie070924w.
- [38] P. Hadi, M.-H. To, C.-W. Hui, C.S.K. Lin, G. McKay, Aqueous mercury adsorption by activated carbons, *Water Research*. 73 (2015) 37-55.
- [39] Y.-J. Zhang, Z.-J. Xing, Z.-K. Duan, Meng Li, Y. Wang, Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste, *Applied Surface Science*. 315 (2014) 279-286. doi:10.1016/j.apsusc.2014.07.126.
- [40] Shan Liu, Lei Ge, Shuai Gao, Linzhou Zhuang, Zhonghua Zhu, Zhonghua Zhu, Activated carbon derived from bio-waste hemp hurd and retted hemp hurd for CO₂ adsorption, *Composites Communications*. 5 (2017) 27-30. doi:10.1016/j.coco.2017.06.002.
- [41] Jie Cheng, Sheng-Chun Hu, Guo-Tao Sun, Kang Kang, Ming-Qiang Zhu, Comparison of activated carbons prepared by one-step and two-step chemical activation process based on cotton stalk for supercapacitors application | Elsevier Enhanced Reader, *Energy*. (2021). doi:10.1016/j.energy.2020.119144.
- [42] A. Heidari, H. Younesi, A. Rashidi, A. Ghoreyshi, Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from Eucalyptus camaldulensis wood: Effect of chemical activation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 45 (2014) 579-588.
- [43] S. Timur, I.Kantarlı, C.Kantarlı, S.Onenc, J.Yanık, Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(1), 2010, 129-136 doi:10.1016/j.jaap.2010.07.002.
- [44] P. González-García, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82 (2018) 1393-1414.
- [45] M. Lay, A. Rusli, M.K. Abdullah, Z.A. Abdul Hamid, R.K. Shuib, Converting dead leaf biomass into activated carbon as a potential replacement for carbon black filler in rubber composites, *Composites Part B: Engineering*. 201 (2020) 108366. doi:10.1016/j.compositesb.2020.108366.
- [46] N.R. Munirah, N.Z. Noriman, M.S. Zakaria, H. Kamarudin, M.H. Fatin, S.S. Ting, A.M.M.A. Bakri, H. Rosniza, The Effects on Cure Characteristics, Physico-Mechanical Properties and Morphology of Bamboo Activated Carbon Filled Styrene

- Butadiene Rubber (SBR) Vulcanizates, *Key Engineering Materials*. 673 (2016) 131-140. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.673.131.
- [47] Y. Patil, J. Kadu, A. Jadhav, Activated carbon from lignocellulose waste as filler in industrial rubber, *EasyChair*, 2018.
- [48] P. Nooun, N. Chueangchayaphan, N. Ummarat, W. Chueangchayaphan, Fabrication and properties of natural rubber/rice starch/activated carbon biocomposite-based packing foam sheets and their application to shelf life extension of 'Hom Thong' banana, *Industrial Crops and Products*. 195 (2023) 116409. doi:10.1016/j.indcrop.2023.116409.
- [49] R. Vinayagam, M. Quadras, T. Varadavenkatesan, D. Debraj, L.C. Goveas, A. Samanth, D. Balakrishnan, R. Selvaraj, Magnetic activated carbon synthesized using rubber fig tree leaves for adsorptive removal of tetracycline from aqueous solutions, *Environmental Research*. 216 (2023) 114775. doi:10.1016/j.envres.2022.114775.
- [50] M. Inagaki, J.M.D. Tascón, Chapter 2 Pore formation and control in carbon materials, içinde: T.J. Bandosz (Ed.), *Interface Science and Technology*, Elsevier, 2006: ss. 49-105. doi:10.1016/S1573-4285(06)80011-6.
- [51] P.A.M. Mourão, C. Laginhas, F. Custódio, J.M.V. Nabais, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors | Elsevier Enhanced Reader, 92 (2011) 241-246. doi:10.1016/j.fuproc.2010.04.013.
- [52] Market T, Research. Activated carbon market (powdered, granular) for liquid phase and gas phase applications in water treatment, food & beverage processing, pharmaceutical & medical, automotive and air purification—global industry analysis, size, share growth, trends and Fo. Albany, NY: Transparency Market Research; 2013.
- [53] S. Elbinsoy, Yüksek kükürt içeren Kütahya–Gediz yöresi kömürlerinden aktif karbon üretilmesi ve özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü*, Kütahya, 2016.
- [54] Kroschwitz, J.I. (Ed.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., 4, 1015-1035, *John Wiley & Sons*, 1992.
- [55] A. Gündoğdu, Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enst.*, Trabzon, 2010.
- [56] Patrick, J., E. A., Porosity in Carbons: Characterization and Applications, (1995).
- [57] H.-S. Hsieh, J.J. Pignatello, Modified carbons for enhanced nucleophilic substitution reactions of adsorbed methyl bromide, *Applied Catalysis B: Environmental*. 233 (2018) 281-288. doi:10.1016/j.apcatb.2018.04.007.
- [58] Y. Du, H. Chen, X. Xu, C. Wang, F. Zhou, Z. Zeng, W. Zhang, L. Li, Surface modification of biomass derived toluene adsorbent: hierarchically porous characterization and heteroatom doped effect, *Microporous and Mesoporous Materials*. 293 (2020) 109831. doi:10.1016/j.micromeso.2019.109831.
- [59] Cheremision, P. N. and Ellerbusch, F., Carbon adsorption handbook: michigan coal information report., Butter Worth Group Second Printing, Paris, 1980.
- [60] F.Özbaş, Piridin ve bazı piridin türevlerinin (α -pikolin, β -pikolin ve γ -pikolin) aktif karbon, manyetik aktif karbon ve moleküler elek ile uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2008.
- [61] P. Sabaz, Hidrojen Depolama İçin Mandalin Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enst.*, Balıkesir, 2018.

- [62] M. Beyhan, Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması |, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enst*, 2003.
- [63] P. Sugumaran., V. P. Susan, P. Ravichandran, and S. Seshadri, J., *Sustain. Energy. Environ.*, 3 (2011) 125-132.
- [64] V.K. Gupta., A. Nayak, B. Bhushan and S. Agarwal, A Critical Analysis on the Efficiency of Activated Carbons from Low-Cost Precursors for Heavy Metals Remediation, *Env. Sci. Technol.* 45 (2014).
- [65] L. Li, S. Liu, J. Liu, Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal, *Journal of Hazardous Materials*. 192 (2011) 683-690. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.069.
- [66] X. Liang, J. Chi, Z. Yang, The influence of the functional group on activated carbon for acetone adsorption property by molecular simulation study, *Microporous and Mesoporous Materials*. 262 (2018) 77-88. doi:10.1016/j.micromeso.2017.06.009.
- [67] X. Ma, L. Li, Z. Zeng, R. Chen, C. Wang, K. Zhou, C. Su, H. Li, Synthesis of nitrogen-rich nanoporous carbon materials with C3N-type from ZIF-8 for methanol adsorption, *Chemical Engineering Journal*. 363 (2019) 49-56. doi:10.1016/j.cej.2019.01.132.
- [68] Türkyılmaz,Aydın, Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Eldesi Ve Yüzey Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi,*Balıkesir Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Ana Bilim Dal*, 2011.
- [69] E.Y. Küçükgül, Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*,6(3),2004,41-56
- [70] K. Sevimli, Kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak atık çay çalısından aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı*, 2017.
- [71] Li, K.; Liang, H.; Qu, F.; Shao, S.; Yu, H.; Han, Z.-S.; Du, X.; Li, G, Control of natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane by adsorption pretreatment: Comparison of mesoporous adsorbent resin and powdered activated carbon, *Journal of Membrane Science*. 471 (2014) 94-102. doi:10.1016/j.memsci.2014.08.006.
- [72] Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water: A review, *Journal of Membrane Science*. 411-412 (2012) 1-12. doi:10.1016/j.memsci.2012.04.012.
- [73] MariaTomaszewska, SylwiaMozia, Removal of organic matter from water by PAC/UF system, *Water Research*. 36 (2002) 4137-4143. doi:10.1016/S0043-1354(02)00122-7.
- [74] C.A. Şamdan, Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi Boya ve Ağır Metal Gideriminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2013.
- [75] N. Coşgun, Nanoboyutlu aktif karbon içeren pamuklu kumaş ile Cu(II) iyonlarının kapalı devre su sistemlerinde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2018.
- [76] H. Erkuş, Mikrodalga Destekli Piroliz Yöntemi ile Mandalina Kabuğu ve Atık Çay Posasından Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enst.*,*Karabük*, 2021.
- [77] D. Savova, E. Apak, E. Ekinci, F. Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova, Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass and Bioenergy*. 21 (2001) 133-142. doi:10.1016/S0961-9534(01)00027-7.

- [78] Orbak İ., Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2002.
- [79] Ö. Akçakal, BAdem Kabuğu ile Kayısı ve Şeftali Çekirdeğinden HAZırlanan Lİgno-Selülozik Karışımdan Kimyasal Aktivasyonla Aktif KARbon Eldesi, Yüksek lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi*, 2017.
- [80] G.-H. Ötesi, “Atık kağıt üretimini artırırsak, dışa bağımlılık azalır”, <https://www.gaste24.com/gundem/atik-kagit-uretimini-artirirsak-disa-bagimlilik-azalir-h52417.html> (erişim 03 Temmuz 2023).
- [81] AGED, *AGED*. <https://aged.org.tr/> (erişim 29 Mart 2023).
- [82] H. Bayrak, C. Bayrak, M.E. Güvendikler, C. Polat, *ARALIK 2020 T.C. Doğu Marmara Kalkınma Ajansı*.
- [83] N.M. Haimour, S. Emeish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Management*. 26 (2006) 651-660. doi:10.1016/j.wasman.2005.08.004.
- [84] U. Demir, S. Elbinsoy, Aktif Karbon Üretiminde Yüksek Kükürtlü Kömürlerin Kullanılabilirliğinin Araştırılması, *Academic Platform Journal of Engineering and Science*. 7 (2019) 1-1. doi:10.21541/apjes.365176.
- [85] B.S. Girgis, L.B. Khalil, T.A.M. Tawfik, Porosity Development in Carbons Derived from Olive Oil Mill Residue Under Steam Pyrolysis, *Journal of Porous Materials*. 9 (2002) 105-113. doi:10.1023/A:1020830408535.
- [86] J. Katesa, S.Junpiromand, C.Tangsathikulchai, Effect of Carbonization Temperature on Properties, Qingdao Daxue Shifanxueyuan Xuebao. *Journal of Teachers College Qingdao University*, 20 (2013) 269-278.
- [87] T. Zhang, W.P. Walawender, L.T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, R.C. Brown, Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation, *Chemical Engineering Journal*. 105 (2004) 53-59. doi:10.1016/j.cej.2004.06.011.
- [88] MiaoYu, YingyingHan, JianLi, LijuanWang, CO₂-activated porous carbon derived from cattail biomass for removal of malachite green dye and application as supercapacitors, *Chemical Engineering Journal*. 317 (2017) 493-502. doi:10.1016/j.cej.2017.02.105.
- [89] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.T. González, The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons, *Carbon*. 33 (1995) 15-23. doi:10.1016/0008-6223(94)00100-E.
- [90] M. Molina-Sabio, M.T. Gonzalez, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon, *Carbon*. 34 (1996) 505-509. doi:10.1016/0008-6223(96)00006-1.
- [91] D.L. Klass, Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, *Elsevier*, 1998.
- [92] Hassler, J. W. (1974). Purification with activated carbon: Industrial, commercial, environmental. (*No Title*).
- [93] T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki, Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification, *Carbon*. 35 (1997) 1315-1319. doi:10.1016/S0008-6223(97)00076-6.
- [94] J. Pallarés, A. González-Cencerrado, I. Arauzo, Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam, *Biomass and Bioenergy*. 115 (2018) 64-73. doi:10.1016/j.biombioe.2018.04.015.

- [95] H.S. Karapınar, Yenidünya (eriobotrya Japonica) çekirdeğinden aktif karbon üretimi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Karamanoğlu Mehmed Bey Üniv.Fen Bilimleri Enst.*,Karaman,2018.
- [96] İ.Akicol, Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi,Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enst.*,İstanbul,2005.
- [97] O.Ioannidou, A.Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review - ScienceDirect, 11 (2007) 1966-2005.
- [98] Encyclopedia of Chemi Grayson, M (Ed.), Encyclopedia of chemical technology, *Encyclopedia of chemical technology*. 4 (t.y.) 561-569.
- [99] R.C. Bansal, J.B. Donnet, and F. Stoeckli; Marcel Dekker, Active Carbon, *Journal of Dispersion Science and Technology*. 11 (1990) 323-323. doi:10.1080/01932699008943255.
- [100] H. Dertli, Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi,Yüksek Lisans Tez |, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enst*, 2004.
- [101] M.L.Martínez, M.M.Torres, C.A.Guzmán, D.M.Maestri, Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Industrial Crops and Products*. 23 (2006) 23-28. doi:10.1016/j.indcrop.2005.03.001.
- [102] R.T. Yang, Adsorbents: Fundamentals and Applications, *John Wiley & Sons*, 2003.
- [103] Mehmet ,S., Polimer Kimyası, 6 th ed, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 2012.
- [104] Koltzenburg, S., Maskos,M., Nuyken O., Polymer Chemistry, Springer ,Berlin, 2017.
- [105] B. Güleç, Doğal Kauçuklarda Çapraz Bağ Yoğunluğunun Statik ve Dinamik Özellikler Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enst.*, 2022.
- [106] V. Vahapoğlu, Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, (2013).
- [107] C.K. Varnava, C.S. Patrickios, Polymer networks one hundred years after the macromolecular hypothesis: A tutorial review, *Polymer*. 215 (2021) 123322. doi:10.1016/j.polymer.2020.123322.
- [108] Kor Dayıoğlu,A., Vulkanizasyon parametrelerinin doğal kauçukların çapraz bağ yoğunluğu ve malzeme ömrü üzerindeki etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi,*Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, Bursa, 2018.
- [109] F.N. Bedel, Peroksit Vulkanizasyon Sistemli Etilen Propilen Dien Kauçuk Karışımlarının Reolojik ve Mekanik Özelliklerini Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, 2021. <http://acikerisim.btu.edu.tr/xmlui/handle/20.500.12885/1763> (erişim 08 Şubat 2023).
- [110] Y. Kismet, Entwicklung eines Verfahrens für die Verwertung von Pulverlackrecyclaten, *Universitätsverl. der Technischen Universität Berlin*, Berlin, 2012.
- [111] Michaeli W., Verarbeitungsverfahren für die Kunststoffe, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, Wien, 2006.
- [112] D. Gysau, Füllstoffe: Grundlagen und Anwendungen, *Vincentz Network GmbH & Co KG*, 2006.
- [113] X. Luo, J. Li, J. Feng, S. Xie, X. Lin, Evaluation of distillers grains as fillers for low density polyethylene: Mechanical, rheological and thermal characterization, *Composites Science and Technology*. 89 (2013) 175-179. doi:10.1016/j.compscitech.2013.10.001.
- [114] R. Singh, I. Singh, R. Kumar, G. Brar, Waste thermosetting polymer and ceramic as reinforcement in thermoplastic matrix for sustainability: Thermomechanical

- investigations, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 34 (2021) 523-535. doi:10.1177/0892705719847237.
- [115] Pantelakis S., Tserpes K., Revolutionizing Aircraft Materials and Processes, Springer, Patras, Greece, 2020.
- [116] J. Zheng, S. Suh, Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics, *Nature Climate Change*. 9 (2019) 374-378. doi:10.1038/s41558-019-0459-z.
- [117] Y. Gu, J. Zhao, J.A. Johnson, Polymer Networks: From Plastics and Gels to Porous Frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*. 59 (2020) 5022-5049. doi:10.1002/anie.201902900.
- [118] Fan-Long Jin, Xiang Li, Soo-jin Park, Synthesis and application of epoxy resins: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. (2015) 1-11. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.026.
- [119] C.Soutis, Fibre reinforced composites in aircraft construction, *Progress in Aerospace Sciences*. (2005) 143-151. doi:10.1016/j.paerosci.2005.02.004.
- [120] Qian Xiang, Feipeng Xiao, Applications of epoxy materials in pavement engineering, *Construction and Building Materials*. 235 (2020). doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117529.
- [121] X. Wang, S. Zhan, Z. Lu, J. Li, X. Yang, Y. Qiao, Y. Men, J. Sun, Healable, Recyclable, and Mechanically Tough Polyurethane Elastomers with Exceptional Damage Tolerance, *Advanced Materials*. 32 (2020) 2005759. doi:10.1002/adma.202005759.
- [122] Ş.Bülbul, Farklı İnorganik Dolguların NR/SBR Tipi Elastomer Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi, Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi*, Karabük, 2014.
- [123] Babbit OR, The Vanderbilt Rubber Handbook., Norwalk CT. Vanderbilt Company Inc., 1978.
- [124] S. Akyüz, Tabii kauçuk (NR) /stiren bütadien kauçuk (SBR) esaslı burçların üretimi ve test yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, *Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enst.*, 2020.
- [125] C.K. Hong, H. Jin, S. Park, S. Kaang, Variation of thermal stress and dimension of rubber solids upon heating, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 15 (2009) 483-487. doi:10.1016/j.jiec.2009.01.005.
- [126] K.R. Subramanian, Technical Manual Plastic Materials, *K.R. Subramanian, Technical Manual Plastic Materials, 1st ed., Central Institute of Plastics Engineering and Technology, Chennai*. 1st ed., (2007).
- [127] Zeynep Songur, Investigation of Thermal Aging of Styrene Butadiene Rubber /Ethylene Propylenediene Monomer Blends, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Technical University Graduate School of Science Engineering and Technology, İstanbul*, 2017.
- [128] C. Tang, M. Yang, Y. Fang, Y. Luo, S. Gao, X. Xiao, Z. An, B. Zhou, B. Zhang, X. Tan, H.-Y. Yeang, Y. Qin, J. Yang, Q. Lin, H. Mei, P. Montoro, X. Long, J. Qi, Y. Hua, Z. He, M. Sun, W. Li, X. Zeng, H. Cheng, Y. Liu, J. Yang, W. Tian, N. Zhuang, R. Zeng, D. Li, P. He, Z. Li, Z. Zou, S. Li, C. Li, J. Wang, D. Wei, C.-Q. Lai, W. Luo, J. Yu, S. Hu, H. Huang, The rubber tree genome reveals new insights into rubber production and species adaptation, *Nature Plants*. 2 (2016) 1-10. doi:10.1038/nplants.2016.73.
- [129] A. Durmuş, S. Ülkü, M. Güden, Ö.F. Otnar, Kauçuk /Metal Yapışma Mukavetinin Belirlenmesi, *Uludağ Üniversitesi, Mimarlık Müh.Fak.* 10 (2005).
- [130] M. Rackaitis, D.F. Graves, Rubber, içinde: J.A. Kent, T.V. Bommaraju, S.D. Barnicki (Ed.), *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, Springer

- International Publishing*, Cham, 2017: ss. 1463-1491. doi:10.1007/978-3-319-52287-6_26.
- [131] N.M. Nik Sulaiman, S. Ibrahim, S. Abdullah, Membrane Bioreactor for the treatment of natural rubber wastewater, *International Journal of Environmental Engineering*. 2 (2010) 92-109. doi:10.1504/IJEE.2010.029823.
- [132] P. Dunuwila, V.H.L. Rodrigo, N. Goto, Improving financial and environmental sustainability in concentrated latex manufacture, *Journal of Cleaner Production*. 255 (2020) 120202. doi:10.1016/j.jclepro.2020.120202.
- [133] N.A.M. Nazri, W.J. Lau, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Veerasamy, N. Hilal, Performance of PAN-based membranes with graft copolymers bearing hydrophilic PVA and PAN segments in direct ultrafiltration of natural rubber effluent, *Desalination*. 358 (2015) 49-60. doi:10.1016/j.desal.2014.12.012.
- [134] N.T. Viet, Sustainable Treatment of Rubber Latex Processing Wastewater : The Uasb-System Combined with Aerobic Post-Treatment, Ph.D., 1999. <https://www.proquest.com/docview/2564133322/abstract/E421A63ADD1D4F83PQ/1> (erişim 15 Şubat 2023).
- [135] J. Diez, R. Bellas, J. López, G. Santoro, C. Marco, G. Ellis, Study of the crosslink density, dynamo-mechanical behaviour and microstructure of hot and cold SBR vulcanizates, *Journal of Polymer Research*. 17 (2010) 99-107. doi:10.1007/s10965-009-9295-6.
- [136] H. Ismail, N.S. Che Mat, N. Othman, Curing characteristics, tear, fatigue, and aging properties of bentonite-filled ethylene-propylene-diene (EPDM) rubber composites, *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 24 (2018) E77-E84. doi:10.1002/vnl.21591.
- [137] X. Li, T. Bai, Z. Li, L. Liu, Influence of the temperature on the hyper-elastic mechanical behavior of carbon black filled natural rubbers, *Mechanics of Materials*. 95 (2016) 136-145. doi:10.1016/j.mechmat.2016.01.010.
- [138] H. Nabil, H. Ismail, A.R. Azura, Comparison of thermo-oxidative ageing and thermal analysis of carbon black-filled NR/Virgin EPDM and NR/Recycled EPDM blends, *Polymer Testing*. 32 (2013) 631-639. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.03.019.
- [139] A. Mostafa, A. Abouel-Kasem, M.R. Bayoumi, M.G. El-Sebaie, The influence of CB loading on thermal aging resistance of SBR and NBR rubber compounds under different aging temperature, *Materials & Design*. 30 (2009) 791-795. doi:10.1016/j.matdes.2008.05.065.
- [140] Q. Wang, J. Zeng, X. Zhou, J. Yan, Irradiation vulcanized styrene-butadiene rubber/nanoscale silica composites, *Journal of Polymer Research*. 23 (2015) 11. doi:10.1007/s10965-015-0899-8.
- [141] W. Wu, D. Chen, Silica-modified SBR/BR blends, *Journal of Applied Polymer Science*. 120 (2011) 3695-3700. doi:10.1002/app.33576.
- [142] J.A. Kent, Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, *Springer Science & Business Media*, 2013.
- [143] M.E. Fernandez, G.V. Nunell, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes, *Industrial Crops and Products*. 62 (2014) 437-445.
- [144] Y. Karadeniz, Yanıt yüzey metodolojisiyle kloropren kauçuğun vulkanizasyon karakteristiklerinin ve mekanik özelliklerinin en iyilenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osman Gazi Üniv.Fen Bilim.Enst.*, Eskişehir, (2019).

- [145] S.S. Büyük, SBR Tipi Kauçuklu Bileşiklerin ÇApraz Bağlarına Ceviz Kabuğu Küllü Ve Kozalak Küllünün Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Necmettin ERbakan Üniv.FenBilimleri Enst,Konya,2019.
- [146] ISO 37: Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of tear strength - Part 1: Trouser, angle and crescent test pieces. International Organization for Standardization Geneva, Switzerland, 2017.
- [147] ISO 34-1: Rubber, Vulcanized or Thermoplastic – Determination of Tear Strength – Part 1: Trouser, Angle and Crescent Test Pieces, 2010,.
- [148] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 241 (2004) 15-25. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.04.007.
- [149] N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption, *Journal of Hazardous Materials*. 146 (2007) 237-242. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.011.
- [150] A. Zabaniotou, G. Stavropoulos, V. Skoulou, Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement, *Bioresource Technology*. 99 (2008) 320-326. doi:10.1016/j.biortech.2006.12.020.
- [151] V. Fierro, V. Torné-Fernández, A. Celzard, Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation, *Microporous and Mesoporous Materials*. 92 (2006) 243-250. doi:10.1016/j.micromeso.2006.01.013.
- [152] N.M. Haimour, S. Emeish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Management*. 26 (2006) 651-660. doi:10.1016/j.wasman.2005.08.004.
- [153] M.U. Dural, L. Cavas, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*. 168 (2011) 77-85. doi:10.1016/j.cej.2010.12.038.
- [154] S. Joshi, R.G. Shrestha, R.R. Pradhananga, K. Ariga, L.K. Shrestha, High Surface Area Nanoporous Activated Carbons Materials from Areca catechu Nut with Excellent Iodine and Methylene Blue Adsorption, *C*. 8 (2022) 2. doi:10.3390/c8010002.
- [155] D. Özdemir, S. Bulbul, M.E. Ergün, Production of activated carbon from the waste paper by chemical activation method, *International Advanced Researches and Engineering Journal*. (2023) 52-61. doi:10.35860/iarej.1222591.
- [156] Z. Lu, H. Zhang, A. Shahab, K. Zhang, H. Zeng, A.-U.-R. Bacha, I. Nabi, H. Ullah, Comparative study on characterization and adsorption properties of phosphoric acid activated biochar and nitrogen-containing modified biochar employing Eucalyptus as a precursor, *Journal of Cleaner Production*. 303 (2021) 127046. doi:10.1016/j.jclepro.2021.127046.
- [157] T.R. Brazil, M. Gonçalves, M.S.O. Junior, M.C. Rezende, Sustainable process to produce activated carbon from Kraft lignin impregnated with H₃PO₄ using microwave pyrolysis, *Biomass and Bioenergy*. 156 (2022) 106333. doi:10.1016/j.biombioe.2021.106333.
- [158] J.K. Jung, Y.B. Seo, Development of hybrid calcium carbonate for high loading paper (II)-Comparison with GCC, *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry*. 47 (2015) 76-80.

- [159] S. Manandhar, B. Shrestha, F. Sciortino, K. Ariga, L.K. Shrestha, Recycling Waste Paper for Further Implementation: XRD, FTIR, SEM, and EDS Studies, *Journal of Oleo Science*. 71 (2022) 619-626. doi:10.5650/jos.ess21396.
- [160] L. Karlsson, A. Lundgren, J. Jungqvist, T. Hjertberg, Influence of melt behaviour on the flame retardant properties of ethylene copolymers modified with calcium carbonate and silicone elastomer, *Polymer Degradation and Stability*. 94 (2009) 527-532. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.025.
- [161] C.H. Ooi, C.L. Ang, F.Y. Yeoh, The Properties of Activated Carbon Fiber Derived from Direct Activation from Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber, *Advanced Materials Research*. 686 (2013) 109-117. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.686.109.
- [162] X. Tang, G. Ran, J. Li, Z. Zhang, C. Xiang, Extremely efficient and rapidly adsorb methylene blue using porous adsorbent prepared from waste paper: Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*. 402 (2021) 123579. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123579.
- [163] X. Bai, B. Quan, C. Kang, X. Zhang, Y. Zheng, J. Song, T. Xia, M. Wang, Activated carbon from tea residue as efficient adsorbents for environmental pollutant removal from wastewater, *Biomass Conversion and Biorefinery*. (2022). doi:10.1007/s13399-022-02316-4.
- [164] G. Zhang, H. Yang, M. Jiang, Q. Zhang, Preparation and characterization of activated carbon derived from deashing coal slime with ZnCl₂ activation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 641 (2022) 128124. doi:10.1016/j.colsurfa.2021.128124.
- [165] P. Fardim, B. Holmbom, ToF-SIMS imaging: a valuable chemical microscopy technique for paper and paper coatings, *Applied Surface Science*. 249 (2005) 393-407. doi:10.1016/j.apsusc.2004.12.041.
- [166] E. Princi, S. Vicini, E. Marsano, V. Trefiletti, Influence of the artificial weathering on thermal stability of paper-based materials, *Thermochimica Acta*. 468 (2008) 27-34. doi:10.1016/j.tca.2007.11.019.
- [167] J. Mohammed, N.S. Nasri, M.A. Ahmad Zaini, U.D. Hamza, F.N. Ani, Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH₃, *International Biodeterioration & Biodegradation*. 102 (2015) 245-255. doi:10.1016/j.ibiod.2015.02.012.
- [168] M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water, *Chemical Engineering Journal*. 203 (2012) 348-356. doi:10.1016/j.cej.2012.07.053.
- [169] A. Stavrinou, C.A. Aggelopoulos, C.D. Tsakiroglou, Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6 (2018) 6958-6970. doi:10.1016/j.jece.2018.10.063.
- [170] N. Sebeia, M. Jabli, A. Ghith, Y. El Ghoul, F.M. Alminderej, Populus tremula, Nerium oleander and Pergularia tomentosa seed fibers as sources of cellulose and lignin for the bio-sorption of methylene blue, *International Journal of Biological Macromolecules*. 121 (2019) 655-665. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.10.070.
- [171] S.G. Nasab, A. Semnani, A. Teimouri, M.J. Yazd, T.M. Isfahani, S. Habibollahi, Decolorization of crystal violet from aqueous solutions by a novel adsorbent chitosan/nanodiopside using response surface methodology and artificial neural

- network-genetic algorithm, *International Journal of Biological Macromolecules*. 124 (2019) 429-443. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.11.148.
- [172] Y. Örkün, Fındık Kabuğundan Fiziksel ve Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2011.
- [173] L. Li, P.A. Quinlivan, D.R.U. Knappe, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon*. 40 (2002) 2085-2100. doi:10.1016/S0008-6223(02)00069-6.
- [174] M. Topçu, Devulkanize kauçuğun etilen propilen dien monomer (EPDM) ve doğal kauçuk (NR) karışımının reolojik ve mekanik özelliklerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *BTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Bursa, 2021.
- [175] Ş. Bülbül, Farklı inorganik ve organik dolguların nr/sbr tipi elastomer malzemelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi, Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, 2014.
- [176] M.Y. Erkek, Kauçuk Ürünlerinin Gerilme Gevşeme Davranışının Modellenmesi, Analizi ve Optimizasyonu, Yüksek lisans tezi, *Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst*, Bursa, 2018.
- [177] Petrokimya İhtisas Grubu, TS5499, t.y. <https://intweb.tse.org.tr/Standard>(erişim 12 Haziran 2023)
- [178] P. Yuvaraj, J.R. Rao, N.N. Fathima, N. Natchimuthu, R. Mohan, Complete replacement of carbon black filler in rubber sole with CaO embedded activated carbon derived from tannery solid waste, *Journal of Cleaner Production*. 170 (2018) 446-450. doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.188.
- [179] S. Saraç, İnorganik Katkılı Kauçuk Malzemenin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enst.*, İstanbul, 2013.
- [180] N. Zaaba, M. Jaafar, H. Ismail, Recycled polypropylene/peanut shell powder composites: Effect of filler loading and compatibilizer, *Journal of Polymer Materials*. 33 (2016) 639-645.
- [181] A.S.M. Bashir, Y. Manusamy, T.L. Chew, H. Ismail, S. Ramasamy, Mechanical, thermal, and morphological properties of (eggshell powder)-filled natural rubber latex foam, *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 23 (2017) 3-12. doi:10.1002/vnl.21458.
- [182] E.Ş. Çağlı, Poss Nanotanecikleri ile Takviye Edilmiş NR/SBR Harmanlarının Mekanik Dinamik, Isıl, Reolojik, Morfolojik ve Poliamit Elyafı Yarıma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enst.*, 2021.
- [183] G. Altundal, T. Görmüşer, M. Kuru, E. Çetin, Uygur, İlyas, S-SBR (Solution Stiren Bütadien Kauçuk) Bazlı Kauçuk Karışımlarına Farklı Karbon Siyahlarının Etkisi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*. (2022) 1865-1872.
- [184] G.N. Onyeagoro, Cure Characteristics and Physico-Mechanical Properties of Carbonized Bamboo Fibre Filled Natural Rubber Vulcanizates, *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*. 2 (2012) 4683-4690.
- [185] E. Manaila, G. Craciun, D. Ighigeanu, I.B. Lungu, M.D. Dumitru Grivei, M.D. Stelescu, Degradation by Electron Beam Irradiation of Some Composites Based on Natural Rubber Reinforced with Mineral and Organic Fillers, *International Journal of Molecular Sciences*. 23 (2022) 6925. doi:10.3390/ijms23136925.
- [186] A.T. Bayram, Dinamik Uygulamalarda EPDM nin NR yerine Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enst.*, Kocaeli, 2016.