



**KARBONDİOKSİTİN TUTULMASI İÇİN MİKROKAPSÜL SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**

Rabia TİRYAKİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Rabia TİRYAKİ

09/07/2025

KARBONDİOKSİTİN TUTULMASI İÇİN MİKROKAPSÜL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

(Yüksek Lisans Tezi)

Rabia TİRYAKİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2025

ÖZET

Mikrokapsüller, kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyonu birleştirerek CO₂'yi etkin bir şekilde yakalar ve kontrollü reaksiyonlar sağlar. Mevcut alternatiflerden daha güvenli ve verimli olup, büyük ölçekli karbon tutulmasında umut verici bir malzeme olabilir. Mikrokapsüller, CO₂'yi seçici olarak yakalayan malzemeler içeren çekirdek-kabuk yapısına sahiptir. Emülsiyon polimerizasyonu, mikrokapsüllerin sentezinde tercih edilen yöntemdir ve bu süreçte çekirdek malzemesi (örneğin, 2-amino-2-metil-1-propanol, AMP), bir yağ fazında dağıtılır ve kabuk malzemesinin polimerizasyonu damlacıkların etrafında gerçekleşir. Bu yöntemle mikrokapsüllerin boyutu, dağılımı, kabuk kalınlığı ve kapsülleme verimliliği kontrol edilebilir. Bu çalışmada çekirdek sorbent olarak AMP, N-Metil-2-Poliridon (NMP) kullanılmıştır. AMP düşük viskoziteli ve yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip bir malzeme olup, NMP polimerlerin çözülmesini kolaylaştırır. Tetraetil Ortosilikat (TEOS) ise kabuğu oluşturan silika kaynağıdır. Sentez parametreleri; çekirdek materyal miktarının Silisyuma oranı, karıştırma hızı, çözelti sıcaklığı vb., mikrokapsül oluşumu ve yapısal özellikler üzerindeki etkileri belirlemek için değiştirilmiştir. Mikrokapsüllerin yapısal özelliklerini karakterizasyon çalışmaları ile belirlemek için X-Işını kırınım desenleri, azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermelerinden faydalanılmıştır. Yapıdaki elementlerin formları ve BET yüzey alanları, gözenek hacim ve alanları, gözeneklerin ortalama çapları belirlenmiştir. Yapıdaki fonksiyonel gruplar için FTIR analizleri ve XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Partikül boyut analizi ile mikrokapsüllerin boyutları değerlendirilmiştir. Termal kararlılık için TGA analizlerinden faydalanılmıştır. SEM görüntüleri ile yapının morfolojisi ve mikrokapsüllerin oluşumu değerlendirilmiştir. Bu numunelere ait izoterm davranışının ise BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırması içerisinde, yapısında mezogözenek içeren katılara ait adsorbsiyon/desorpsiyon izoterm davranışını gösteren, IV. tip izoterm benzerlik gösterdiği belirlenmiştir Histeresis oluşumu, mezogözenekli yapıdan dolayıdır. AMP ve NMP içeren örneklerin adsorplanan azot gaz hacimleri 300-750 cm³/g civarında iken yalnızca AMP içeren örnekler için adsorplanan azot gaz hacmi ~950 cm³/g olarak elde edilmiştir. Çok nokta BET yüzey alanı AMP ve NMP içeren örneklerde 450-700 m²/g civarında elde edilirken sadece AMP içeren örneğin BET yüzey alanı yaklaşık 622 m²/g olarak elde edilmiştir. Örneklerin BJH metodu ile elde edilen ortalama mezogözenek boyutları 33-136 Å aralığında elde edilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, AMP ve NMP içeren örneklerde de sadece AMP içeren örneklerde de düzgün yapıli homojen dağılımlı mikrokapsüllerin oluştuğu anlaşılmıştır. Sadece AMP içeren mikrokapsülün 120°C de karbondioksit tutma kapasitesi 4,24 mmol CO₂/g sorbent olarak elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 91204

Anahtar Kelimeler : Karbondioksit, mikrokapsül, yeşil enerji, polimerizasyon, CO₂ tutulması

Sayfa Adedi : 97

Danışman : Doç. Dr. Funda TURGUT BAŞOĞLU

MICROCAPSULE SYNTHESIS FOR CARBONDIOXIDE CAPTURE AND CHARACTERIZATION STUDIES

(M. Sc. Thesis)

Rabia TIRYAKI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2025

ABSTRACT

Microcapsules combine chemical and physical adsorption to efficiently capture CO₂ and enable controlled reactions. They offer a safer and more efficient alternative to existing methods and hold promise for large-scale carbon capture applications. These microcapsules have a core-shell structure containing materials that selectively capture CO₂. Emulsion polymerization is the preferred method for synthesizing microcapsules. In this process, the core material (e.g., 2-amino-2-methyl-1-propanol, AMP) is dispersed in an oil phase, and the shell material polymerizes around the droplets. This method allows control over microcapsule size, distribution, shell thickness, and encapsulation efficiency. In this study, AMP and N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) were used as core sorbents. AMP is a low-viscosity material with high CO₂ absorption capacity, while NMP facilitates polymer dissolution. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) served as the silica source forming the shell. Synthesis parameters such as the core-to-silicon ratio, stirring rate, and solution temperature were varied to evaluate their effects on microcapsule formation and structural properties. To determine the structural properties of the microcapsules, characterization studies were conducted using X-ray diffraction patterns and nitrogen adsorption-desorption isotherms. Elemental forms, BET surface areas, pore volumes and surface areas, and average pore diameters were identified. Functional groups in the structure were examined using FTIR and XPS analyses. Particle size analysis was used to evaluate the microcapsule sizes, and TGA analyses were conducted to assess thermal stability. SEM images were used to evaluate the morphology and formation of microcapsules. The isotherm behavior of these samples was found to resemble Type IV isotherms, which indicate the presence of mesoporous materials, according to the BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) classification. The presence of hysteresis is attributed to the mesoporous structure. While the adsorbed nitrogen gas volumes of samples containing AMP and NMP were between 300-750 cm³/g, the adsorbed nitrogen gas volume for samples containing only AMP was around ~950 cm³/g. The multi-point BET surface area was found to be around 450–700 m²/g for the samples containing both AMP and NMP, while the sample containing only AMP exhibited a BET surface area of approximately 622 m²/g. The average mesopore sizes obtained by the BJH method ranged between 33–136 Å. SEM images showed that both AMP+NMP and AMP-only samples formed uniformly distributed microcapsules with smooth structures. The CO₂ capture capacity of the microcapsule containing only AMP was determined to be 4.24 mmol CO₂/g sorbent at 120 °C.

Science Code : 91204

Key Words : Carbondioxide, microcapsules, green energy, polymerization, CO₂ capture

Page Number : 97

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Funda TURGUT BAŞOĞLU

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, çalışmalarına yön veren, değerli katkıları ve kıymetli desteğiyle her zaman yanımda olan saygıdeğer tez danışmanım Doç. Dr. Funda Turgut BAŞOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her koşulda sevgisini ve desteğini esirgemeyen, varlıklarıyla bana güç veren canım aileme, özellikle sonsuz sevgisiyle her zaman yanımda hissettiğim kıymetli anneme ve kardeşlerime, hayat yolculuğunda bana eşlik eden değerli yol arkadaşşıma ve her zaman yanımda olduklarını hissettiren dostlarıma gönülden teşekkür ederim.

Bu çalışmayı EÜAŞ ARGESİS proje kapsamında maddi olarak destekleyen T.C. Enerji Bakanlığı, Elektrik Üretim AŞ. Genel Müdürlüğü'ne ve Doğalgaz Santralleri Daire Başkanlığı'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	11
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
3.1. Sentez Çalışmaları	19
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	25
3.2.1. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	25
3.2.2. X-ışınları kırınım desenleri (XRD)	26
3.2.3. XPS analizleri	26
3.2.4. Parçacık boyutu dağılımı analizleri.....	26
3.2.5. Termal analiz (TGA-DSC).....	27
3.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri	27
3.2.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	27
3.3. CO ₂ Tutma Deneyleri	27
4. DENEYSEL BULGULAR.....	31
4.1. Sentez Parametrelerinin Mikrokapsül Oluşumuna Etkisi	31
4.2. Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	39

	Sayfa
4.2.1. Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi.....	39
4.2.2. X-ışını kırınım desenleri (XRD)	51
4.2.3. XPS analizleri	53
4.2.4. Parçacık boyut dağılımı	56
4.2.5. Termal analiz.....	58
4.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri	61
4.2.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri	64
4.3. CO ₂ Tutma Deneyleri	66
5. SONUÇ ÖNERİLER.....	71
KAYNAKLAR	73
EKLER.....	81
EK-1. X-Işını Kırınım Desenleri.....	82
EK-2. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi.....	84
EK-3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleme Analizleri	91
EK-4. "Breakthrough" Eğrisi Kullanılarak Sorbentin CO ₂ Tutma Kapasitesinin Hesaplanması	96
ÖZGEÇMİŞ	97

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Mikroenkapsülasyon süreçleri, ilkesi ve uygulama alanları	10
Çizelge 2.1. Literatür taraması sonucu absorpsiyon, adsorpsiyon, membranlar ve kimyasal çözücülerle karbondioksitin tutulmasında yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları	14
Çizelge 2.2. Adsorpsiyon, absorpsiyon, membran ayırma ve kimyasal ayırma için teknoloji olgunluk seviyesi analizi	15
Çizelge 2.3. Literatür incelemesi sonucu mikrokapsül oluşumunda kullanılan kabuk ve çekirdek materyalleri	17
Çizelge 3.1. Mikrokapsül örnek sentez parametreleri	23
Çizelge 3.2. Mikrokapsüller için karakterizasyon çalışmaları	25
Çizelge 4.1. Mikrokapsüllerin, azot adsorpsiyon desorpsiyon verisi sonucu elde edilmiş, yüzey alan değerleri	44
Çizelge 4.2. Mikrokapsüllerin, azot adsorpsiyon desorpsiyon verisi sonucu elde edilmiş, gözenek hacim değerleri	44
Çizelge 4.3. Mikrokapsüllerin, azot adsorpsiyon desorpsiyon verisi sonucu elde edilmiş, ortalama gözenek çap değerleri	45
Çizelge 4.4. Mikrokapsüllerin, azot adsorpsiyon verisi ile DR metod kullanılarak elde edilmiş adsorpsiyon enerjileri	48
Çizelge 4.5. Elementlerin elektronik konfigürasyonları ve orbitallere bağlanma enerjileri.....	55
Çizelge 4.6. Mikrokapsüllerin parçacık boyutları	57
Çizelge 4.7. Literatürde bildirilen mikrokapsül çekirdek ve kabuk materyalleri ile CO ₂ absorpsiyon kapasiteleri	70

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Yıllara göre atmosferdeki CO ₂ artışı	1
Şekil 1.2. Karbon yakalama teknolojileri	3
Şekil 3.1. Mikrokapsül sentezi şematik diyagramı.....	20
Şekil 3.2. Sentez düzeneği.....	21
Şekil 3.3. Örnek “Breakthrough” eğrisi.....	29
Şekil 3.4. CO ₂ tutma deney sistemi	30
Şekil 4.1. Mikrokapsül örneklerinin sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi	41
Şekil 4.2. Mikrokapsül örneklerinin sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi	42
Şekil 4.3. SF yöntemi ile mikrokapsüllerin gözenek çapı dağılımı.....	46
Şekil 4.4. Mikrokapsül örneklerinin DA method ile elde edilmiş gözenek çap dağılımları	47
Şekil 4.5. Mikrokapsül örneklerinin DR izotermi	48
Şekil 4.6. Mikrokapsül örnekleri için Horvath-Kawazoe (HK) ve Barrett Joyner (BJH) gözenek çap dağılım grafikleri	50
Şekil 4.7. Mikrokapsül örnekleri için Horvath-Kawazoe (HK) ve Barrett Joyner (BJH) gözenek çap dağılım grafikleri	50
Şekil 4.8. Mikrokapsül örneklerinin X-ışını kırınım desenleri.....	53
Şekil 4.9. Mikrokapsül örneklerinin XPS ölçümleri	55
Şekil 4.10. Mikrokapsül örneklerinin parçacık boyut analiz grafikleri	57
Şekil 4.11. Mikrokapsül örneklerin TGA-DC analizleri	60
Şekil 4.12. Mikrokapsül örneklerinin 400- 4000 cm ⁻¹ dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları	65
Şekil 4.13. MK. ₁ AMP0NMP.300rpm mikrokapsülünün "breakthrough" eğrisi	66
Şekil 4.14. MK. ₁ AMP0NMP.300rpm mikrokapsül örneğinin "breakthrough" eğrisi.....	67
Şekil 4.15. MK. ₂ AMP1NMP.350rpm mikrokapsül örneğinin "breakthrough" eğrisi.....	68

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 1.1. Mikrokapsülün çekirdek ve kabuk yapısının şematik gösterimi	7
Resim 3.1. Manyetik karıştırıcı deney düzeneği	22
Resim 3.2. Mekanik karıştırıcı deney düzeneği.....	23
Resim 4.1. MY _{2,5AMP6,125PGPR.600rpm} örneğinin sentez görüntüleri	32
Resim 4.2. MY _{2,18AMP6,125PGPR.600rpm} örneğinin sentez görüntüleri.....	33
Resim 4.3. MY _{2,5AMP.600rpm} örneğinin sentez görüntüleri.....	34
Resim 4.4. MY _{2,18AMP.600rpm} örneğinin sentez görüntüleri	35
Resim 4.5. MY _{2,18AMP1,25PiP.600rpm} örneğinin sentez görüntüleri	36
Resim 4.6. MY _{2,5AMP0,5PiP.600rpm} örneğinin sentez görüntüleri.....	37
Resim 4.7. MY _{2,5AMP1PiP.600rpm} örneğinin sentez görüntüleri.....	38
Resim 4.8. MY _{2,5AMP1,25NMP} örneğinin sentez görüntüleri.....	39
Resim 4.9. Mikrokapsül örneklerin SEM görüntüleri	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

d_{BJH}	BJH metodu ile ortalama mezogözenek çapı
d_{HK}	HK metodu ile ortalama mikrogözenek çapı
P/P_0	Kısmi basınç
S_{BET}	BET yüzey alanı
S_{BJH}	BJH (adsorpsiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı
$S_{dış,t}$	t-metotla belirlenen dış yüzey alanı
$S_{iç,t}$	t-metotla belirlenen mikrogözenek yüzey alanı
V_{gaz}	Adsorplanan azot gazı hacmi
V_{mezo}	Mezogözenek hacim
$V_{sıvı}$	Adsorplanan sıvı azot hacmi
V_T	Toplam gözenek hacmi
V_{μ}	Mikrogözenek hacmi
χ_A	Dönüşüm

Kısaltmalar

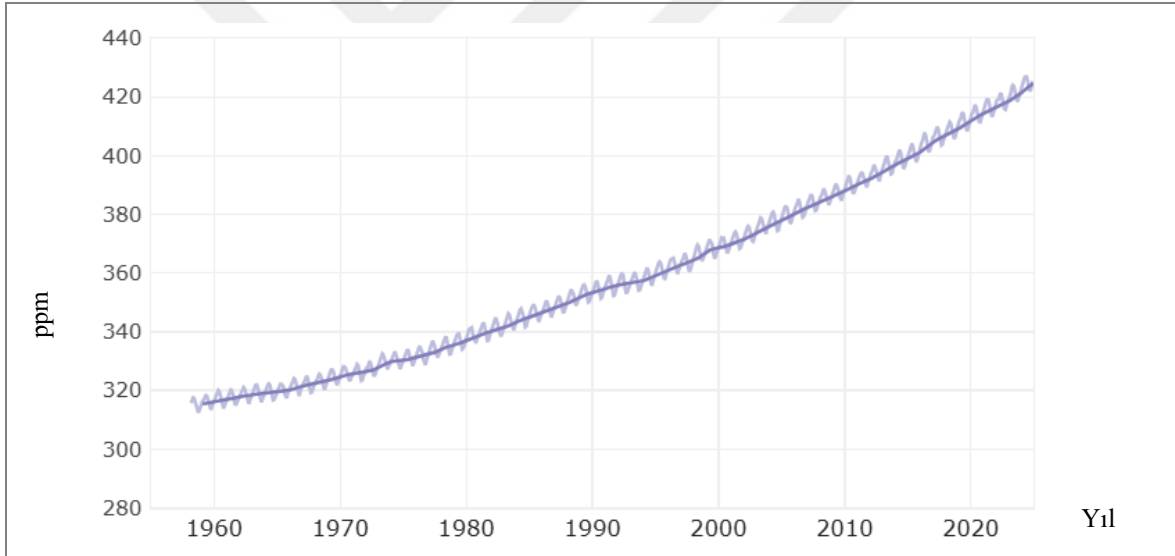
Açıklamalar

AMP	2-amino-2-metil-1-propanol
ATR	Azaltılmış Toplam Reflektans
BET	Branauer, Emmett ve Teller teorisi
BJH	Barrett-Joyner-Halenda metodu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidone
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEOS	Tetraetil ortosilikat
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınım Desenleri

1. GİRİŞ

Nüfus artışına bağlı olarak sanayileşmenin ve üretimin artması, bunun sonucunda da karbondioksit üretiminin artması kaçınılmaz hale gelmiştir. Endüstriyel ve üretim faaliyetlerinin durdurulması söz konusu olamayacağından, bu faaliyetler sonucu ortaya çıkan karbondioksit emisyonlarının azaltılmasına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır.

2023 yılında dünya genelinde ortalama karbondioksit miktarı 419,3 ppme ulaşarak, Sanayi Devrimi öncesine göre %50 artış göstermektedir. Her geçen yıl, fosil yakıtların yakılması, tarım faaliyetleri, sanayi ve üretim faaliyetleri, enerji ve yoğun inşaat faaliyetleri, hızlı kentleşme ve altyapı yerleşimi, uluslararası ticaret ve lojistik, enerji kaynaklı sızıntılar, doğalgaz kullanımı sonucu atmosfere fazla miktarda CO₂ salınmasına sebep olmaktadır.



Şekil 1.1. Yıllara göre atmosferdeki CO₂ artışı (Global Status of CCS, 2023:12)

Atmosfere salınan CO₂ miktarını azaltmaya yönelik birçok uluslararası çalışma yapılmaktadır. 16 Şubat 2005 de yürürlüğe giren Kyoto Protokolü'nün Dünya çapında 192 tarafı bulunmaktadır. Protokol kapsamında hedef, ülkelerin atmosfere saldıkları karbon miktarını 1990 yılındaki değerlerine düşürmektir. Amerika Birleşik Devletleri' (ABD) tarafından 2021 yılında kabul edilen "Altyapı Yatırım ve İş Yasası" kapsamında dört adet bölgesel karbon yakalama (DAC) merkezinin kurulması hedeflenmiştir. 2022 yılında ise ABD Enerji Bakanlığı bu yasa kapsamında enerji ve endüstriyel Karbon Yakalama ve Depolama projeleri için 45 milyon dolar, daha büyük ölçekteki karbon yakalama ön projeleri için 820 milyon dolar ve karbon yakalama imha projeleri kapsamında da 1,7 Milyar dolarlık

yeni finansman fırsatını tanıtmıştır. 2023 yılında ‘‘Karbon Yönetimi Mücadelesi’’ (Carbon Management Challenge) Amerika Birleşik Devletleri (ABD) tarafından ilan edilerek, ülkelerden, Karbon Yakalama ve Depolama çalışmalarında hız kazanmaları istenmiştir. (Global CCS Institute, 2023)

Karbondioksitin tutulması ve depolanması sera gazı emisyonlarını büyük ölçüde azaltarak, çevresel kirliliğin önlenmesine katkı sağlar (IPCC, 2005). Kömürün yanması sonucunda oluşan karbondioksitin baca çıkışında tutulması ve uygun bir şekilde depolanması karbondioksitin atmosfere salınımını engelleyebilmektedir. Endüstriyel anlamda karbondioksit yakalama sistemleri üç başlık altında incelenmektedir. Bunlar, yakma sonrası karbondioksit tutma, yakma öncesi karbondioksit tutma ve oxi yakıt sistemi ile karbondioksit tutmadır. Bu yöntemler, doğalgaz işletim tesislerinde fosil yakıtların kullanılması ya da elektrik santrallerinde kömür gibi fosil yakıtların yakılması sonucu meydana gelen karbondioksitin tutulmasını içermektedir.

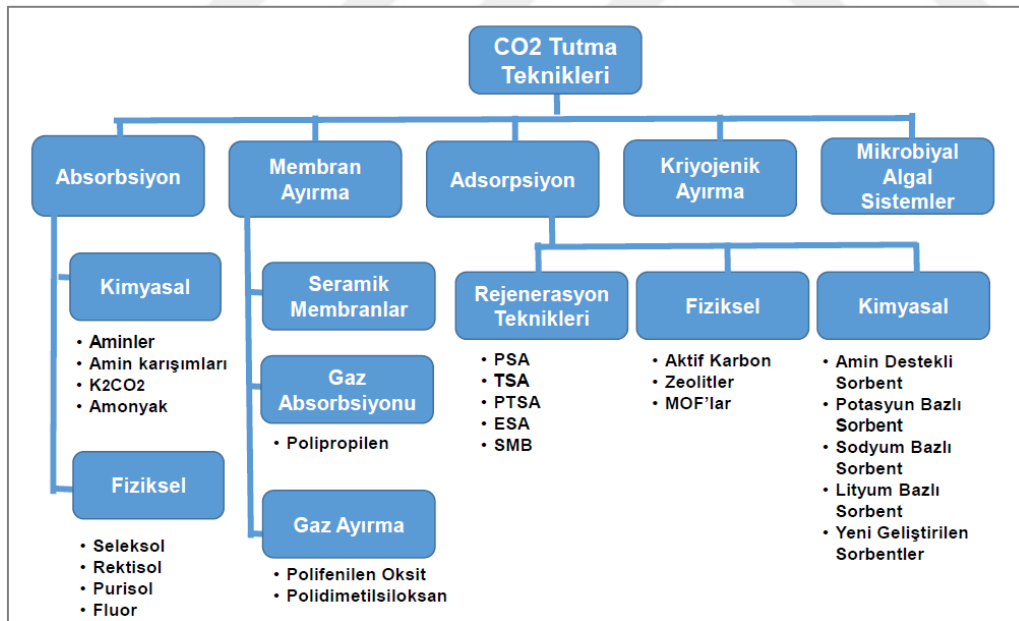
Yakma sonrası karbondioksitin tutulması, özellikle elektrik üretim santrallerinin baca gazlarından karbondioksitin ayrılması için kullanılmaktadır. Tutma işlemi için kimyasal ve fiziksel absorpsiyon, membran ile ayırma, adsorpsiyon ve kriyojenik ayırma yöntemlerinden biri seçilerek işlem gerçekleştirilir. En sık kullanılan yöntem ise kimyasal çözücü kullanılmasıdır. Karbondioksit tutulduktan sonra depolanır, diğer gazlar ayrıştırılır yada atmosfere bırakılır (Kothandaraman, 2010).

Yakma öncesi karbondioksit tutulması, sıvı, gaz veya katı halde bulunan yakıtı yüksek basınç altında hidrojen ve karbondioksit karışımına dönüştürmektir. Hidrojen gazı kombine çevrim santrallerinde bulunan gaz türbinlerinde enerji elde etmek için kullanılırken, yanma sonucu oluşan enerjiden de faydalanılır. Yakma öncesi karbondioksit tutulmasında karbondioksitin kısmi basıncı yüksek olduğu için fiziksel adsorpsiyon yöntemi kullanılarak karbondioksit yakalama işlemi gerçekleştirilmektedir (Ramdin, Loos, ve Vlugt, 2012).

Oksi yakıt sisteminde yanma işlemi için hava yerine kullanılacak olan oksijenin, havadan %95-99 saflıkta ayrıştırılması gerekmektedir. Oxi yakıt sisteminin gaz türbinlerinde kullanılması henüz araştırma safhasındadır. Yakıta oksijen sağlayacak membran içerikli teknikler geliştirilmektedir. Karbondioksit tutma ve depolanmasında kullanılan yöntemler

arasında membranlar, solventler veya sorbentler yardımıyla gaz karışımı içinden karbondioksitin seçici olarak ayrılması da yer almaktadır (Kothandaraman, 2010).

Karbondioksit yakalaması için sıklıkla tercih edilen bir amin türü olan mono-etanolamin ile %98’lik karbondioksit geri kazanım oranı sağlanmaktadır (Rochelle, 2009). Baca gazının oksitleyici ortamından dolayı bozulma oranı yüksekliği ve desorpsiyon için ihtiyaç duyulan enerji miktarının fazlalığı mono-etanolamin kullanımının dezavantajları arasında yer almaktadır. Amin çözeltilerinin absorplama kapasitesinin, absorpsiyon hızının ve korozif etkilerinin iyileştirilmesi ile ilgili bir çok çalışma yapılmaya devam edilmektedir (Singh, 2011). Farklı aminlerin karışımıyla elde edilen solventlerle yapılan çalışmalar, MEA ve MDEA, DEA ve MDEA, MDEA ve AMP gibi amin karışımlarının, denge kapasitesi ve reaksiyon hızlarında artışa sebep olduğunu göstermiştir (Lu ve diğerleri, 2012). Şekil 1.2’de CO₂ tutma teknolojileri genel hatlarıyla sınıflandırılmıştır. Bu teknolojiler; absorpsiyon, membran ayırma, adsorpsiyon, kriyojenik ayırma ve mikrobiyal algal sistemler olmak üzere beş ana başlık altında toplanmıştır.



Şekil 1.2. Karbon yakalama teknolojileri (Madejski, Chmiel, Subramanian ve Kuś, 2022)

Karbondioksitin tutulmasında amin solventler dışında iyonik sıvılarda etkili bir çözücü olabilmektedir (Radosz ve diğerleri, 2008). İyonik çözücülerin karbondioksiti yakalama mekanizması genellikle fiziksel absorpsiyon temellidir. Ayrıca iyonik sıvı ve karbondioksit molekülleri arasındaki bağın zayıf kuvvetli olmasından kaynaklı olarak rejenerasyon için

harcanan enerji daha az olmaktadır (D'Alessandro ve diğerleri, 2010). Adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasına yönelik olarak iyonik sıvıların yapılarına amin fonksiyonu eklenmektedir (Ahmady ve diğerleri, 2010).

Adsorpsiyon yöntemi ile karbondioksitin tutulmasında basınç ve sıcaklık gibi çevre koşulları bu süreci etkilemektedir. Yüksek gözenek miktarına sahip katı malzemeler kullanılarak baca gazlarında bulunan karbondioksit fiziksel adsorpsiyonla yüksek basınç koşullarında tutularak düşük basınç koşulları altında tekrar desorplanabilmektedir (Choi ve diğerleri, 2009). Bu yöntem ile karbondioksit tutmada kullanılan çeşitli yapıda gözenekli malzemeler arasında alümina (Bali ve diğerleri, 2013), aktif karbon (Zhang ve diğerleri, 2013) silika (Aboudi ve Vafaezadeh, 2015), zeolitler (Hardie ve diğerleri, 2005), sodyum ve potasyum karbonatlar (Gao ve diğerleri, 2015), kovalent organik çerçeveler (COF) (Patel ve diğerleri, 2013) ve metal organik çerçeveler (MOFs) (Sumida ve diğerleri, 2011)'dir.

Bu malzemeler arasında zeolit, aktif karbon ve metal organik çerçevelerin karbondioksit yakalama kapasiteleri yüksektir. Ek olarak zeolitlerin ve aktif karbonun karbondioksit seçicilikleri düşüktür ayrıca baca gazından karbondioksit ayırtırmada diğer bir dezavantajları ise su buharı ile temasta bozunmaya uğramalarıdır.

Karbondioksit ayrıştırılması için kullanılan adsorbanlar fiziksel ve kimyasal adsorbanlar olarak ikiye ayrılmaktadır. Ortama maruz kalan yüzeyde meydana gelen kimyasal bir reaksiyon ile başlayan adsorpsiyonun alt grubu kimyasal adsorpsiyondur (Songolzadeh ve diğerleri, 2014). Metalik oksitler (CaO, MgO), lityum silikatlar, zirkonatlar vb. alkali metal bileşikleri ve tuzları, çift tuzlar, talk esaslı malzemeler karbondioksit ile reaksiyona sokulmaktadır. Ardından elverişli ortam şartlarında karbondioksit depolanmak üzere geri alınmaktadır. Bu amaçla kullanılan en önemli malzeme yüksek karbondioksit adsorpsiyon kapasitesine ve düşük maliyetle hammadde teminine sahip olan kalsiyum oksittir (Helwani ve diğerleri, 2012). Elde edilen veriler lityum tuzlarının da karbondioksit adsorplama kapasitesine sahip olduklarını gösterirken, yüksek maliyetleri, kullanılabilirlik açısından sıkıntılara sebep olabilir. Kolayca yenilenebilen, düşük enerji ile karbondioksit depolama yapabilen tuzlar ise düşük kararlılığa sahip olduklarından yine kullanımları sınırlı olabilmektedir (Lee ve diğerleri, 2012; Songolzadeh ve diğerleri, 2014). Kimyasal adsorpsiyonda, rejenerasyonun ve reaksiyon sıcaklıklarının düşük sıcaklıklara çekilmesi önemlidir (Mohamed ve diğerleri, 2012). Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan gaz molekülü

adsorplayıcı katı yüzeye zayıf Wan der Waals bağları ile düşük sıcaklıkta ve tersinir olarak tutunmaktadırlar. Düşük bağlanma kuvveti ile desorpsiyon kolay ve hızlıca meydana gelmektedir. Yüzeye adsorplanan karbondioksit moleküllerinin yüzeyden geri bırakılması için sıcaklık değeri, karbondioksitin tutunduğu sıcaklık değerinden daha yüksek olmalıdır. İyonik Adsorpsiyonda ise iyonlar yüzeydeki yüklü alanlara elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile tutunmaktadır ve adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçlerine göre tutunma davranışı değişiklik göstermektedir.

Solvent yardımı ile karbondioksitin baca gazından ayrılması yöntemi, yüksek verimde karbondioksit gazı tutulması için günümüzde kullanılan en elverişli yöntemlerden biridir. Baca gazı ile solvent etkileştirildiğinde, seçici olarak karbondioksitin solvante tutunması sağlanır ve böylelikle karbondioksit diğer gazlardan ayrılmış olur. Karbondioksit içeriği yüksek çözelti ısıtıldığında, karbondioksitin desorpsiyonu gerçekleştirilerek çözeltilen ayrıştırılması sağlanır. Kullanılan çözücüler iki grupta incelenebilmektedir. Birinci grupta organik çözücüler olarak kullanılan fiziksel absorpsiyon yapan solventler vardır. İkinci grupta, asit bazlı nötralleşme reaksiyonları gerçekleştirebilen kimyasal absorpsiyon yapan alkali solventler vardır (Cavenati ve diğerleri, 2006).

Membran yöntemi ile karbondioksitin tutulması, gazların ayrımında kullanılan basınca dayalı, kararlı, temiz ve basit bir işlemdir. Bu yöntem için gereken ekipmanların kontrol edilmesi kolaydır (Songolzadeh ve diğerleri, 2014). Baca gazı ve absorbent arasında membranlar ara yüz fonksiyonu üstlenmektedir. Fakat membranlar belirli koşullarda seçici geçirgenliğe sahip olduklarından karbondioksitin bazı karışımlardan ayrılmasında birtakım problemler ortaya çıkmaktadır. Ek olarak membranlar genellikle yüksek derecelerde ayrılma gerçekleştiremediğinden akışkandan bir veya birden fazlasının geri dönüşümü gerekmektedir. Bu da enerji tüketimine ve maliyet artışına sebep olmaktadır. Gaz ayırmada kullanılan membranlar, gaz akışındaki bir bileşenin diğer bileşenlerden daha hızlı geçmesine olanak sağlayarak gaz ayrıştırmasını gerçekleştirir. Baca gazı, membrandaki tüp demetlerinden geçerken, karbondioksiti seçici solventin ceket kısmından ilerler. Böylelikle solvent tarafından absorblanır. Ardından solvent ayırıcıya veya başka bir membrana giderek karbondioksit desorbe edilir (Simons, 2010).

Kriyojenikler ile karbondioksitin ayrılması, yüksek saflıkta karbondioksit içeren gaz karışımlarında kullanılan, düşük sıcaklarda gerçekleştirilen bir uygulamadır.

Karbondioksitin soğutulması ve yoğuşması ile diğer gazlardan ayrılması sağlanır. İşlemin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, maliyet sorunu ve soğutmayı sağlamak için gereken enerji miktarı sistemin büyük sorunları arasında yer almaktadır (Shimekit ve Mukhtar, 2012).

Endüstride karbondioksitin tutulmasında mevcut teknolojilerin avantajları ve dezavantajları göz önüne alındığında, çekirdek ve çekirdeği saran kabuktan oluşan mikrokapsüller ile karbondioksitin tutulması alternatif bir yöntem olarak ele alınabilir. Solventlerin kapasite, seçicilik ve su toleranslarının yüksek olması, sorbentlerin yüksek yüzey alanları ve düşük uçuculuk özellikleri birleştirilerek, etkili geçirgenliğe sahip, mekanik olarak sağlam, kimyasal olarak kararlı ve çevreye zarar vermeyen mikrokapsüllerin üretilmesi amaçlanmaktadır. Mikrokapsüllerin mevcut alternatiflerden daha güvenli ve daha verimli olabileceği, enerji santrallerinde büyük ölçekli karbon tutulmasında umut vadeditici olabilirliği değerlendirilmektedir.

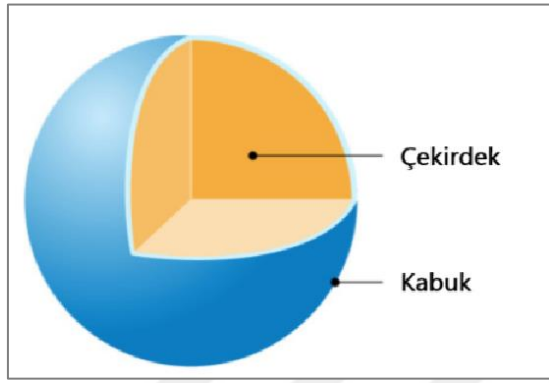
Mikrokapsüller ile karbondioksitin tutulmasında, karbondioksitin kimyasal olarak absorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon ile birleştirilmektedir. Kimyasal absorpsiyonda mikrokapsülün çekirdeğinde bulunan sıvı solvent (kimyasal çözücü) ile yakalanan karbondioksit arasında kimyasal bağ oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon belirli koşullar altında gazın katı/sıvıya desorpsiyonuna izin vererek sıcaklık, basınç, emilim oranı ile desorpsiyon kontrol edilebilmektedir. İnce kapsül kabuklarından absorpsiyon sırasında karbondioksit yayılır, ardından sıvı sorbentte çözünerek reaksiyona girmektedir.

Mikrokapsüllerle karbondioksit yakalama sürecinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon, rejenerasyon aşamasında ısı uygulanarak tersine çevrilebilir. Bu sayede kapsüllerde tutulan karbondioksit serbest bırakılır ve yüksek saflıkta karbondioksit elde edilerek depolama veya yeniden kullanım için hazır hale getirilir.

Mikrokapsül uygulama çalışmaları, son yıllarda hız kazanmaktadır. Mikrokapsüllerin, karbondioksit bertarafında yaygın olarak kullanılmakta olan birçok uygulamadaki dezavantajların önüne geçtiği ve kontrollü reaksiyonlar sağladığı kanıtlanmıştır (J. Stolaroff ve diğerleri, 2016).

Mikroenkapsülasyon yöntemleri

Mikrokapsüller çekirdek ve kabuk (duvar) kısımlarından meydana gelmektedir. Kabuk kısım bir veya daha fazla sayıda olabilmektedir. Kabuk kısım, çekirdek maddeyi korumakta ve kapsamaktadır. Çekirdek kısım, mikrokapsülün ağırlıkça en fazla olan kısmını oluştururken, katı, sıvı, gaz, emülsiyon yada süspansiyon gibi değişik formlarda olabilmektedir. Resim 1.1 de mikrokapsülün şematik gösterimine yer verilmiştir. Mikrokapsüllerin kabuk kısım materyali olarak çeşitli polimerler (doğal, yarı doğal ve sentetik) kullanılabilmektedir.



Resim 1.1. Mikrokapsülün çekirdek ve kabuk yapısının şematik gösterimi

Mikrokapsüller sınırsız uygulamalara sahiptir. Bunlardan bazıları ilaç, kozmetik, tekstil, tarım, gıda, boyalar ve kaplamalardır. Mikrokapsüller sürekli bir kabukla çevrili bir çekirdeğe sahip kürelerden, kapsüller boyunca gömülü çekirdek malzeme damlacıkları içeren çeşitli şekiller ve asimetride olabilmektedir.

Mikrokapsülasyon uygulamaları, sıvı ve gaz malzemenin katı olarak daha rahat kullanılmasını, tehlikeli madde kullanılmasına karşı koruma önlemlerini, kapsüllenen materyalin uygun olmayan çevre şartlarına karşı korunmasını sağlar (Rama ve diğerleri, 2019).

Literatür araştırması sonucunda mikrokapsüllerin temel olarak kimyasal ve fiziksel yöntemler olmak üzere iki farklı yöntemle sentezlendiği görülmektedir.

Mikrokapsüllerin kimyasal yöntemlerle üretilmesi

İn- Sütü Polimerizasyonu yöntemi basit bir yöntem olduğu için mikrokapsüllerin oluşturulmasında en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Uygun yüzey aktif madde ile karıştırıcı kullanılarak çekirdek maddenin sulu emülsiyonu meydana getirilir. Daha sonra pH ve sıcaklık şartları göz önünde bulundurularak ön polimer ilavesi gerçekleştirilir. Ön polimerin polimerleşmesi ile boyut olarak büyüme gerçekleşmektedir. Sürekli fazda dispers çekirdek maddenin üzerine çökmektedir ve böylelikle mikrokapsülasyon işlemi gerçekleşmektedir. Süspansiyon polimerizasyonu yönteminde polimerizasyonun başlaması için yağda çözünen bir başlatıcı madde kullanılması gerekmektedir. Süspansiyonun hazırlanmasında suda düşük çözünürlük özelliği olan monomerler, su içerisinde emülsiyonlaştırıcı madde ile karıştırılır ve dağıtılırlar. Dispersiyon polimerizasyonu, başlatıcı maddenin üzerinde polimerizasyon başlatılır. Polimerizasyonun ileri aşamalarında oluşan oligomerler çökerek biraraya gelirler ve tanecik oluştururlar. Ardından meydana gelen tanecikler yüzey aktif madde yardımı ile stabilize edilmektedir. Emülsiyon Polimerizasyonu, başlangıçta emülgatör yardımı ile polimer yağlı bir sıvı içerisinde karıştırılmaktadır. Daha sonra su/yağ emülsiyonu meydana getirmek ve çapraz bağ oluşturmak amacıyla emülsiyonlaştırma yapılmalıdır. Son olarak emülsiyon yıkanarak izole mikrokapsüller oluşturulur. Ara yüzey polikondenzasyonu, sulu bir faz içerisinde, yağ fazında çözünme özelliği gösteren reaktif bir monomer ve çekirdek maddesi içeren organik faz emülsiyonlaştırılır. Emülsiyonlaştırılma sonucu damlalar oluşturularak bu ortama sulu fazda çözünme özelliği olan farklı bir monomer ilave edilir. İki ayrı monomerin kabuk maddesi oluşturmak için misel ara yüzeyinde reaksiyona girmesi gerçekleştirilmektedir (Ghosh, 2006).

Mikrokapsüllerin fiziksel yöntemlerle üretilmesi

Fiziksel yöntemlerle elde edilen mikrokapsüllerin boyutları, kimyasal yöntemlere göre daha büyük olmaktadır. Sprey Kurutma Yöntemi, genellikle esanslar, yağlar ve aroma içeriklerinin kapsüllenmesi için kullanılmakta olup maliyeti düşüktür. Mikrokapsülasyonda, çekirdek parçacıklar polimer çözelti içerisinde dağıtılır. Sıcak bir alana püskürtülür. Kabuk materyali çözücü buharlaştıkça çekirdek parçacıkları üzerinde katılaşmaktadır. Yüksek miktarda çekirdek malzeme kullanılması ve kapsüllenmiş parçaların kümelenme eğiliminde olması, kaplanmamış parçacıklara neden olmaktadır.

Sprey Soğutma Yöntemi, kapsül içerisinde bulunan oldukça küçük boyutlarda öz materyal spreyle kurutulmuş olan kapsül materyali ile kaplanmaktadır. Bu yöntemde üretim miktarı düşüktür fakat çözücü kullanılmaması yönünden avantajlıdır. Süper Kritik Akışkan Yöntemi, mikrokapsül üretiminde hassas bir yöntem olmakla birlikte en çok kullanılan akışkan bileşikler CO_2 , alkanlar ve azot oksitlerdir. Çeper malzemenin çözülmesi ardından çekirdek partiküllerin akışkana dönüştürülmesi ve çekirdeğin kaplanmasıdır. Süper kritik akışkan yöntemi kullanılarak mikrokapsül elde edilmesi genellikle pigmentler, koku ve tat maddesi içeren maddeler, vitaminler ve boyalar için kullanılmaktadır. Mikrokapsül üretiminde en eski yöntemlerden biri de kompleks koaservasyondur. Bu yöntem suda çözünmeyen yağların kapsüllenmesinde oldukça elverişlidir. Bu yöntemin üç adımından ilki, emülsiyon veya dispersiyonun hazırlanması daha sonra çekirdeğin enkapsülasyonunun gerçekleştirilmesi ve son olarak da kapsüllenmiş partiküllerin stabilizasyonunun gerçekleştirilmesidir. Çekirdek madde polimer çözeltisi içerisinde disperse edildikten sonra ikinci bir polimer dispersiyona eklenir ve iki polimer arasında kompleks oluşumu kabuk maddenin çekirdek üzerine birikmesine neden olur. Elde edilen mikrokapsüller ısıtma işlemi yada çapraz bağlayıcı yardımıyla kararlı duruma getirilir. Eğirme Diski Yöntemi, çekirdek süspansiyonu sıvı duvar maddesi içerisinde oluşturulur. Ardından dönen diske püskürtülerek kabuk madde diskin dönme hareketi ile çekirdek maddeye kaplanır. Son olarak soğutma işlemi ile kabuk madde katılaştırılır. Eş Ekstrüksiyon Yöntemi, eş merkezli bir tüp kullanılarak merkezde çekirdek, kenar kısımlarda ise kabuk maddesi olacak şekilde pompa yardımı ile iki madde de eş zamanlı püskürtülmektedir. Tüpün ucunda meydana gelen titreşim ile damlacıklar oluşmaktadır. Oluşan damlacıklar soğutma, çözelti buharlaştırma, çapraz bağlayıcı ile sertleştirilmektedir (Ghosh, 2006). Çizelge 1.2. de Mikroenkapsülasyon süreçleri, ilkesi ve uygulama alanlarına yer verilmiştir.

Çizelge 1.1. Mikroenkapsülasyon süreçleri, ilkesi ve uygulama alanları

Mikroenkapsülasyon Süreci	İlke	Endüstride Kullanım Alanları	Kaynakça
Sprey Kurutma	Emülsiyon veya dispersiyon oluşturulması ve karışımın kurutma odasına atomize edilmesi	Gıda, ilaç, tarım, aroma ve enzim kapsülleme, karbon tutucu taşıma	Gharsallaoui et al. (2007); Nedović et al. (2011); Bakry et al. (2016); Färçaş et al. (2015); Reineccius (2004)
Sprey Soğutma	Çekirdeğin sıvılaştırılmış kabuk malzemesine dağılımı ve soğuk bir ortamda püskürtülmesi	Polimer, gıda, kozmetik, gübre, adsorban üretimi	Gouin (2004); Krishnan et al. (2005); Shaikh et al. (2014); Jafari et al. (2008); Desai & Park (2005)
Sıvı Yatak Kaplama	Çekirdek malzemenin hava akışında askıya alınması ve polimerlerle kaplanması	İlaç, tarım ilaçları, gübre, çevre ajanları	Jones & Pearce (1995); Gohel & Amin (1999); Deasy (1984); Shah et al. (2002); Özkan et al. (2020)
Koaservasyon	Kaplama maddesinin birikmesi ve sertleşmesi	Gıda (aroma, vitamin), eczacılık, tekstil, karbon yakalama sistemleri	Madene et al. (2006); Desai & Park (2005); Zuidam & Shimoni (2010); Gouin (2004); Alvim et al. (2010)
Koekstrüzyon	Emülsiyonun yüksek basınçlı kalıptan geçirilmesi ve ekstrüde edilmesi	Tarım (gübre, pestisit), ilaç, gıda katkı maddeleri	Anal & Singh (2007); Vyas & Khar (2002); Burgess (2005); Jasti & Li (2006); Özkan & Ersus Bilek (2017)
Emülsifikasyon	Çekirdek ve duvar malzemesi emülsiyonunun oluşturulması ve stabilize edilmesi	Kozmetik, temizlik ürünleri, biyoteknoloji, karbon ayırıcı sistemler, gıda	Zuidam & Nedović (2009); Anal & Singh (2007); Jafari et al. (2008); Färçaş et al. (2015); Özkan & Ersus (2016)

2. LİTERATÜR TARAMASI

Karbondioksit (CO_2) emisyonlarının azaltılması, küresel ısınmayı önlemek ve çevresel etkileri en aza indirmek için kritik bir hedeftir. Küresel ısınma, iklim değişikliği ve enerji güvenliği gibi çevresel sorunlar, atmosferdeki karbondioksit (CO_2) yoğunluğunun kontrol altına alınmasını bilimsel ve teknolojik açıdan öncelikli bir hedef hâline getirmiştir. Bu kapsamda, CO_2 'nin endüstriyel kaynaklardan yakalanması ve yeniden kullanımı ya da bertaraf edilmesi amacıyla geliştirilen adsorpsiyon, absorpsiyon, membran ayırımı ve kimyasal çözücü kullanımı gibi yöntemler üzerine pek çok yenilikçi araştırma yürütülmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, sadece geleneksel yöntemlerin ötesine geçmekle kalmayıp, doğal biyomalzemelerden türetilmiş aerogellerden iyonik sıvılara, MOF bazlı membranlardan derin ötektik çözücülere kadar geniş bir malzeme yelpazesıyla sürdürülebilir, verimli ve enerji açısından optimize edilmiş çözümler sunmaktadır.

Silika nanoparçacıkları kullanılarak yürütülen bir çalışmada, karbondioksit moleküllerinin bu malzeme içerisindeki adsorpsiyon mekanizması detaylı biçimde incelenmiştir. Araştırmada, su varlığının CO_2 tutma kapasitesi üzerindeki etkisi değerlendirilmiş, artan su içeriğinin adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu durumun, su moleküllerinin CO_2 ile rekabet etmesinden ve aynı zamanda kimyasal tepkime ortamı oluşturmamasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Moleküler dinamik simülasyonlar kullanılarak geliştirilen bu modelleme, nanoparçacık yapılarının reaktif yüzeyler olarak değerlendirilmesine katkı sağlamıştır. (Shi ve diğerleri, 2025).

Doğal kaynaklı ipek fibroin malzemesi temel alınarak geliştirilen aerogeller düşük basınç koşullarında etkili bir CO_2 adsorbanı olarak test edilmiştir. 0,15 atm CO_2 basıncında 3,65 mmol/g düzeyinde kapasiteye ulaşan ipek temelli aerogellerin, sürdürülebilir, biyobozunur ve çevre dostu olması, bu malzemeleri geleceğin çevreci adsorbanları arasında önemli bir konuma getirmiştir. Materyalin gözenekli yapısı ve amin grubu zenginliği, karbondioksit ile etkileşimini artırıcı bir unsur olarak tanımlanmıştır (Sheikh ve diğerleri, 2025).

Lityum ile fonksiyonelleştirilmiş metal-organik kafes (MOF) yapılar üzerinde gerçekleştirilen bir çalışmada, yüzey modifikasyonunun CO_2 bağlanma enerjisi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Lityum katkısının, karbondioksit ile daha güçlü fiziksel bağlar kurarak daha stabil bir adsorpsiyon ortamı oluşturduğu ortaya konmuştur. Bu çalışma, MOF

tabanlı yapıların, iyon katkıları ile fonksiyonel hâle getirilerek daha etkin karbon yakalama sistemlerine dönüştürülebileceğini göstermiştir (Parveen ve Pakhira, 2023).

Amin bazlı çözücüler ile gerçekleştirilen absorpsiyon temelli çalışmalarda, katkı maddelerinin sistem performansına etkileri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular, amin eklenen katkıların enerji tüketimini %10'un üzerinde azalttığını, aynı zamanda absorpsiyon kapasitesini artırdığını göstermektedir. Çalışma, reaktif çözücülerin optimize edilmesinde katkıların büyük rol oynayabileceğini ortaya koymuştur. (Loachamin ve diğerleri, 2024).

Bir diğer çalışmada, organik aminlerle iyonik sıvıların kombinasyonunun karbondioksit absorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Araştırmaya göre, tek bileşenli çözücülerle karşılaştırıldığında, amin-iyonik sıvı karışımlarının CO₂ çözünürlüğü belirgin ölçüde artmıştır. Ayrıca sistemin reaktivitesi ve emilim hızı da olumlu yönde etkilenmiştir. Bu sonuçlar, klasik çözücü sistemlerinin yerine daha kararlı ve çevre dostu alternatiflerin geliştirilebileceğini ortaya koymuştur. (Huang, 2023).

Monoetanolamin, potasyum hidroksit ve polietilenamin ile fonksiyonelleştirilmiş silika gibi kimyasal çözücülerin büyük ölçekli uygulamalara etkileri ekonomik açıdan ele alınmıştır. Özellikle enerji sistemi entegrasyonlarında, kullanılan çözücülerin maliyetleri tüm karbon yakalama sürecinin %6,5'e kadar maliyetini etkileyebileceği belirtilmiştir. Bu nedenle çözücü seçiminde yalnızca teknik değil, ekonomik boyut da dikkate alınmalıdır (Chanal ve diğerleri, 2024).

MOF, karbon moleküler elekleri (CMS), iyonik sıvı içerikli ve nanokompozit membranlar kullanılarak yapılan çalışmalarda, yeni nesil membranların CO₂/N₂ ayırımında yüksek seçicilik ve geçirgenlik sunduğu belirlenmiştir. Geliştirilen membranlar, yanma sonrası sistemlerde kullanım potansiyeline sahiptir ve özellikle düşük enerji tüketimiyle öne çıkmıştır. Bu tür gelişmiş membranlar, klasik polimer bazlı sistemlerin getirdiği sınırlamaları aşarak daha verimli süreçler sunmuştur. (Gkotsis ve diğerleri, 2023).

Derin Ötektik Çözücüler (DES) üzerine yapılan çalışmalarda, klorür kolin-üre kombinasyonunun CO₂ çözünürlüğü açısından son derece başarılı olduğu belirlenmiştir. 12,5 MPa basınçta yapılan testlerde 0,309 mol fraksiyonu ile yüksek seviyede CO₂

absorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çözücüler, düşük toksisite özelliği ve biyolojik uyumluluk açısından da avantajlı görülmüştür. (Leron ve diğerleri, 2024).

Literatür taraması sonucu absorpsiyon, adsorpsiyon, membranlar ve kimyasal çözücülerle karbondioksitin tutulmasında yapılan Araştırma ve Geliştirme Çalışmaları ve bu çalışmaların avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.1’de, adsorpsiyon, absorpsiyon, membran ayırma ve kimyasal ayırma için teknoloji olgunluk seviyesi analizi Çizelge 2.2’de listelenmiştir.



Çizelge 2.1. Literatür taraması sonucu absorpsiyon, adsorpsiyon, membranlar ve kimyasal çözücülerle karbondioksitin tutulmasında yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları

Yöntem	Çalışma Sahibi (Yıl)	Kullanılan Malzemeler	Temel Bulgular
Adsorpsiyon	Shi et al. (2025)	Hidrate Silika Nanoparçacıkları	CO ₂ adsorpsiyon kapasitesi su içeriği arttıkça 3.15 mmol/g'dan 1.24 mmol/g'a azalmıştır; su rekabetçi adsorban ve reaksiyon ortamı olarak rol oynar.
Adsorpsiyon	Sheikh et al. (2025)	İpek Fibroin Aerogel	0.15 atm CO ₂ basıncında 3.65 mmol/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.
Adsorpsiyon	Parveen & Pakhira (2023)	Lityum ile dekore edilmiş MOF'lar	Lityum katkısı ile CO ₂ adsorpsiyon enerjisi artmış, bağlanma kuvveti yükselmiştir; kapasite yaklaşık 4.5 mmol/g.
Absorpsiyon	Loachamin et al. (2024)	Amin Tabanlı Çözücüler ve Katkılar	MEA+PZ karışımıyla enerji tüketimi %30 azalmış, yakalama verimi %90'dan %95'e çıkmıştır.
Absorpsiyon	Huang (2023)	Organik Aminler ve İyonik Sıvılar	Karışık amin çözücüler ile CO ₂ absorpsiyon kapasitesi 0.4 mol/mol.
Absorpsiyon	Chanal et al. (2024)	MEA, KOH, PEI-Silika	PEI destekli çözücü üretiminde enerji sistemi maliyeti %6.5 artmıştır.
Membran	Gkotsis et al. (2023)	MOF, CMS, İyonik Sıvı ve Nanokompozit Membranlar	CO ₂ /N ₂ seçiciliği 45, geçirgenlik 2000 GPU olarak raporlanmıştır.
Kimyasal Çöz.	Kuroki et al. (2023)	Görev-Spesifik İyonik Sıvılar (TSIL)	CO ₂ çözünürlüğü 0.75 mol/mol, enerji tüketimi MEA'ya göre %20 daha düşük.
Kimyasal Çöz.	Leron et al. (2024)	Klorür Kolin-Üre Derin Ötektik Çözücü (DES)	12.5 MPa basınçta 0.309 mol fraksiyonuyla yüksek CO ₂ çözünürlüğü.
Absorpsiyon	Liu et al. (2024)	DBU/Etanol + AMP	2.98 mol/kg CO ₂ yükleme, %99.3 rejenerasyon verimi.
Absorpsiyon	Kang et al. (2024)	AMP + NH ₃ + TEA	%10 kayıpla 2.3 mol/kg CO ₂ tutulmuş, TEA ile sistem kararlılığı sağlanmıştır.
Absorpsiyon	Karlsson et al. (2024)	AMP + DMSO, 3DMAPN, 1-P	2.1 mol/kg CO ₂ kapasitesi ve kararlılık.
Absorpsiyon	Lee et al. (2007)	AMP + NH ₃	5 wt% NH ₃ ile %100 verim, 2.17 kg CO ₂ /kg absorban.
Absorpsiyon	Mandal & Bandyopadhyay (2006)	AMP + MEA	1.8 mol/mol CO ₂ kapasitesi; modelleme deneyi uyumlu.
Absorpsiyon	Dash et al. (2024)	AMP + Piperazin	Hız sabiti $8.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; VLE verileri eNRTL modeliyle temsil edildi.
Absorpsiyon	Stolaroff & Bourcier (2024)	Mikrokapsüllenmiş Na ₂ CO ₃	1.95 mol/kg CO ₂ yükleme, enerji tüketimi MEA'ya göre %40 düşük.
Absorpsiyon	Svensson et al. (2024)	AMP + NMP / TEG Dimetil Eter	2.4 mol/kg çözünürlük, düşük sıcaklıkta çökeltme görüldü.
Absorpsiyon	Seo & Hong (2024)	AMP + Piperazin	2.5 mol/kg yükleme elde edilmiştir.
Absorpsiyon	Zheng et al. (2024)	AMP + Etilen Glikol	2.6 mol/kg CO ₂ yükleme kapasitesi düşük viskozite.
Absorpsiyon	Xiao et al. (1999)	AMP + MEA	2.2 mol/kg CO ₂ yükleme kapasitesi.

Çizelge 2.2. Adsorpsiyon, absorpsiyon, membran ayırma ve kimyasal ayırma için teknoloji olgunluk seviyesi analizi (TRL) (Uluslararası Enerji Ajansı, 2020)

Teknoloji Kategorisi	TRL Seviyesi	Değerlendirmeler
Adsorpsiyon	9	Çoğunlukla doğal gaz ve etanol işlemlerinde uygulanır, bu teknoloji büyük tesislerde CO ₂ yakalamadan sorumludur ve büyük uygulama perspektiflerine sahiptir. Gelişmeleri, büyük ölçüde basit işleme özelliğine dayanmaktadır.
Absorpsiyon	9	En gelişmiş teknolojidir. Bu, araştırma süresi ve dolayısıyla küçük ve büyük güç üretimi, yakıt dönüşümü ve sanayi üretim tesislerinde uygulanabilirliğinden kaynaklanmaktadır.
Membran Ayırma	6	Nispeten yeni fakat umut verici bir teknolojidir ve mevcut teknolojiler arasında en etkili ayırma teknolojisi olarak kabul edilmektedir. Gelişmeleri, gaz emisyon kaynağının türüne ve uygulamaya bağlıdır. Şu anda, uygulamalarının bir kısmı gösterim aşamasında, diğer kısmı ise geliştirme aşamasındadır ve ticari olarak çok azı mevcuttur.
Kimyasal Yakalama	4	Kimyasal reaksiyonları içeren yakalama, zamanına ve araştırma yoğunluğuna göre TRL’de sunulmaktadır. Nispeten yeni olduğu için, seviyesi büyük pilot ölçekli testlerin gerekliliğiyle açıklanmaktadır.

TRL Seviyesi ve Kullanım Alanları

TRL 1-3: Temel araştırmalar ve teorik gelişmeler.

TRL 4-6: Teknolojik doğrulama ve prototip oluşturma aşamaları.

TRL 7-9: Gerçek dünya testleri, ticari uygulama ve üretim aşamaları

Kimyasal çözücülerle yapılan karbon yakalama çalışmaları içerisinde 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) ve piperazin (PZ) içeren karışımlar, CO₂ absorpsiyon performansı açısından birçok avantaj sunmuştur. AMP’nin yüksek CO₂ absorpsiyon kapasitesi, piperazinin hızlı kimyasal reaktivitesi ile birleştiğinde, bu çözeltilerin performansını optimize etmekte ve diğer amin sistemlerine göre daha etkili bir çözüm sunmuştur.

Dash ve arkadaşlarının çalışmasında, piperazin ile aktive edilmiş AMP çözeltilerinin CO₂ absorpsiyon performansı üzerindeki etkilerini incelemiştir. %38 AMP ve %2 PZ içeren çözeltilerle yapılan deneylerde, piperazinin kimyasal aktivasyonu sayesinde CO₂ absorpsiyon hızının önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, ağırlıkça %35 AMP ve %5 PZ karışımının optimum absorpsiyon kapasitesine ulaştığı ve MEA, DEA gibi geleneksel çözeltilerden daha iyi performans gösterdiği belirtilmiştir (Dash ve diğerleri, 2011). Bu sonuçlar, AMP ve PZ karışımlarının yüksek verimli bir kimyasal çözücü olarak potansiyelini ortaya koymuştur.

Samanta ve arkadaşları, AMP-PZ çözeltilerinde CO₂ absorpsiyon hızını artıran mekanizmaları araştırmış ve bir kütle transferi-reaksiyon kinetiği modeli geliştirmiştir. Model, AMP ve PZ'nin CO₂ absorpsiyonundaki sinerjik etkilerini detaylandırmış ve piperazinin eklenmesinin, özellikle düşük konsantrasyonlarda bile, absorpsiyon hızını belirgin şekilde artırdığını göstermiştir (Samanta ve diğerleri, 2009).

Benzer şekilde, Rebolledo-Libreros ve arkadaşları, AMP'nin alkanolamin içeren çözeltilerle CO₂ çözünürlüğünü artırdığını ve sıcaklık artışıyla çözünürlüğün azaldığını gözlemlemiştir. Çalışmada, farklı AMP ve alkanolamin oranlarının çözünürlük üzerindeki etkileri analiz edilmiş ve AMP içeren çözeltilerin geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında yüksek performans gösterdiği belirtilmiştir (Rebolledo-Libreros ve diğerleri, 2004).

Karlsson ve arkadaşları, AMP'nin organik çözücülerle kombinasyonunun CO₂ absorpsiyon performansı üzerindeki etkilerini incelemiştir. %15 ve %25 AMP içeren NMP çözeltileri ile yapılan deneylerde, CO₂ çözünürlüğünün 25 °C'de 0,35 mol CO₂/mol AMP, 40 °C'de ise 0,5 mol CO₂/mol AMP seviyelerine ulaştığı tespit edilmiştir. Çalışma, NMP'nin AMP çözeltilerinde CO₂ çözünürlüğünü artırdığını ve absorpsiyon hızını optimize ettiğini göstermiştir (Karlsson ve diğerleri, 2020). Ayrıca, NMP'nin düşük viskozitesi ve yüksek çözünürlük özellikleri, AMP bazlı çözeltilerin daha verimli bir şekilde kullanılmasını sağlamıştır.

Peyman ve arkadaşları, AMP ve NMP karışımlarında CO₂ çözünürlüğünü statik-sentetik yöntemle incelemiş ve düşük sıcaklık ile yüksek basınç koşullarında çözünürlüğün arttığını gözlemlemiştir. Çalışmada, Deshmukh-Mather modelinin, AMP-NMP karışımlarındaki CO₂ yükünü doğru bir şekilde tahmin ettiği belirtilmiştir (Peyman ve diğerleri, 2018).

Rama ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, AMP'nin mikrokapsül formunda kullanılmasının CO₂ yakalama performansı üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Mikrokapsül formülasyonunda sorbentin çekirdeği olarak 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) ve kabuk olarak silikon dioksit (SiO₂) seçilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu tekniği ile sentezlenen mikrokapsüller, boyut dağılımı, termal kararlılık ve mikro yapı gibi özellikler açısından detaylı olarak karakterize edilmiştir. Çalışma, mikrokapsüllerin gözenek yapısı ve yüzey alanının CO₂ absorpsiyon performansı üzerinde doğrudan etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca, absorpsiyon sıcaklığının mikrokapsüllerin performansını optimize ettiği ve

geleneksel sorbentlere kıyasla daha yüksek kararlılık sağladığı belirtilmiştir (Rama ve diğerleri, 2019).

Mikrokapsüller, CO₂'yi seçici bir şekilde yakalayarak ve kontrollü bir şekilde reaksiyona girerek hem enerji verimliliği hem de operasyonel kolaylık sunmaktadır. Özellikle AMP içeren mikrokapsüller, yüksek absorpsiyon kapasitesi ve termal kararlılığı sayesinde geleneksel sorbentlerin yerini alma potansiyeline sahiptir. Emülsiyon polimerizasyonu sırasında kullanılan parametrelerin, mikrokapsüllerin özellikleri üzerinde belirleyici olduğu vurgulanmıştır. Mikrokapsülleme yöntemi, CO₂ yakalamada hem yüksek performans hem de operasyonel esneklik sunarak bu alanda yenilikçi bir yaklaşım olarak dikkat çekmektedir. Bu sistemlerin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği, çevresel sürdürülebilirliği artırmada etkili bir çözüm sunmaktadır. Yapılan literatür araştırmaları sonucu mikrokapsül oluşumunda kullanılan kabuk ve çekirdek materyalleri Çizelge 2.3'de listelenmiştir.

Çizelge 2.3. Literatür incelemesi sonucu mikrokapsül oluşumunda kullanılan kabuk ve çekirdek materyalleri

solvent	Kabuk materyali	Solvent viskozitesi 25 ° cP	Boyut/kabuk kalınlığı µm	CO ₂ geçirgenliği Barrer	Cihaz	Kaynak
3 wt % K ₂ CO ₃	Semicosil 949	2,5	600/32	3300	Cam kılcal cihaz	Vericella, J. J. vd. (2015).
5–30 wt % K ₂ CO ₃	Semicosil 949	1	330/30	3300	Cam kılcal cihaz	Nabavi, S. A.. vd. (2016).
17 wt % Na ₂ CO ₃	Tegorad 2650	1,1-2,1	300/20	3250	Cam kılcal cihaz	Knipe, J. M. ve diğerleri, (2019).
IL: NDIL0231	SiTRIS	2.4	480/33	400	Cam kılcal cihaz	Stolaroff, J. K. vd. (2016).
IL: NDIL0309	Thiolene-Q	500	390/30	2680	Cam kılcal cihaz	Knipe, J. M. ve diğerleri, (2019).
IL: NDIL0230	Thiolene-Q		422/40	2680	Cam kılcal cihaz	Knipe, J. M. vd. (2019).
50 wt % NOHM-I-PEI	Semicosil 949	200	380/18	3300	PDMS mikroakışkan cihaz	Wang, D. vd (2018).
.CO ₂ BOL	Tegorad 2650	278,2	508/40	3250	Cam kılcal cihaz	Knipe, J. M. vd. (2019).



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Sentez Çalışmaları

Karbondiyoksit (CO_2) yakalamada kullanılmak üzere mikrokapsül sentezi, Sidra Rama ve arkadaşları (2019) tarafından yapılan çalışma esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. Sentez parametrelerinin; çekirdek ve kabuk malzeme oranları, çözelti karıştırma hızı ve karıştırma düzeneği, mikrokapsül oluşumuna etkileri incelenmiştir.

Çalışmada, Piperazin PZ (Sigma Aldrich, %99 saflıkta), N-metil 2-pyrolidon (NMP) (Sigma Aldrich, %99 saflıkta), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) (Sigma Aldrich, %95 saflıkta), Tetraetil ortosilikat (TEOS) (Sigma Aldrich, 99% saflıkta), Mineral Yağ (Merck, optik floresan safsızlık ≤ 1500 ppb, ≥ 90 % ışık geçirgenliği @450 nm) Sodyum Hidroksit (NaOH) (Merck %99 saflıkta), Poligliserol Polisirinat (PGPR) kimyasalları kullanılmıştır.

Karbondiyoksitin tutulması için mikrokapsül sentezinde, emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır.

Emülsiyon polimerizasyonu, monomerlerin dispers bir faz (genellikle su ya da yağ) içinde yüzey aktif madde (emülgatör) yardımıyla stabilize edilmiş emülsiyon damlacıkları halinde polimerleştiği heterojen bir polimerizasyon yöntemidir (Lovell ve El-Aasser, 1997). Bu yöntemde, polimerleşme reaksiyonu sürekli fazda dağılmış olan monomer taneciklerinin yer aldığı misel yapılarında başlatılır ve süreç boyunca kontrol edilebilen tanecik büyüklüğüne sahip polimer yapılar oluşturulur (Gilbert, 1995).

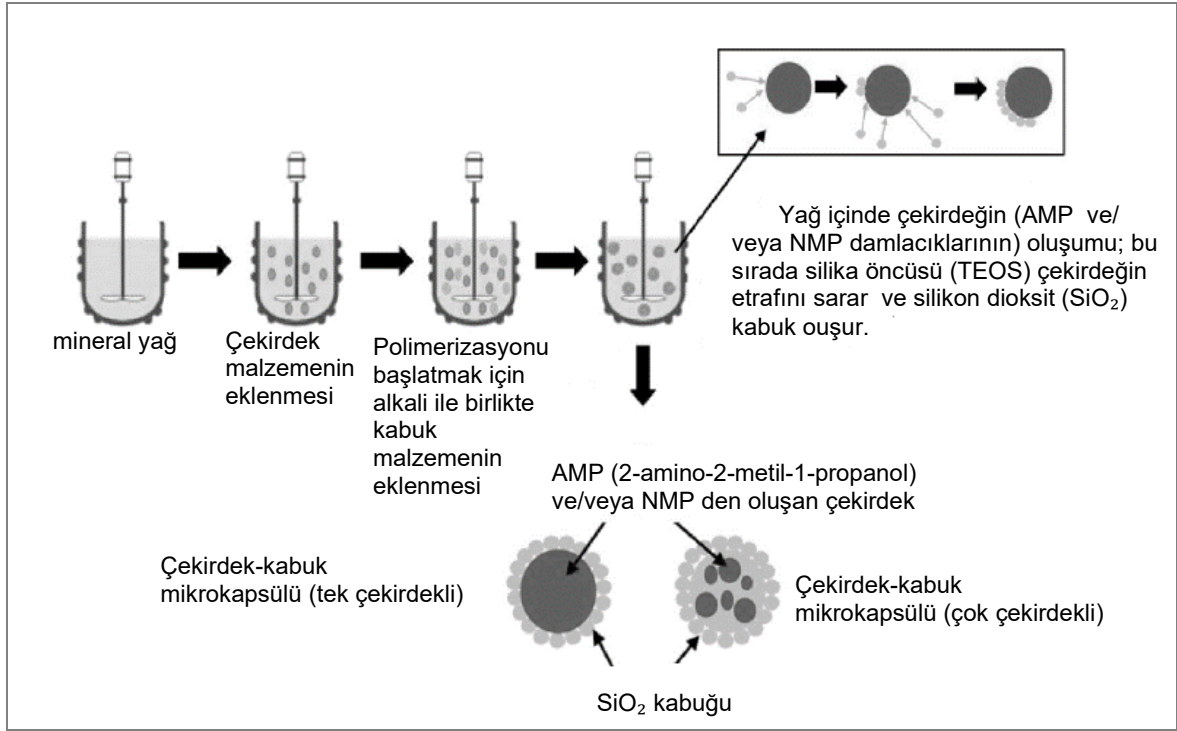
1. Adım: Çekirdek çözeltisinin mineral yağa emülsiyonunun gerçekleştirilmesi,
2. Adım: Kabuğu oluşturmak amacıyla silika öncülerinin polimerizasyon işleminin gerçekleştirilmesidir. Emülsiyon polimerizasyonu sentez adımları aşağıda verilmiştir.

Sentez basamakları:

1. Çekirdeğin Hazırlanması: Belirli miktarlarda ayarlanan kabuk ve çekirdek oranını sağlayacak şekilde farklı oranlarda renksiz sıvı AMP, NMP ve Piperazin kullanılmıştır.

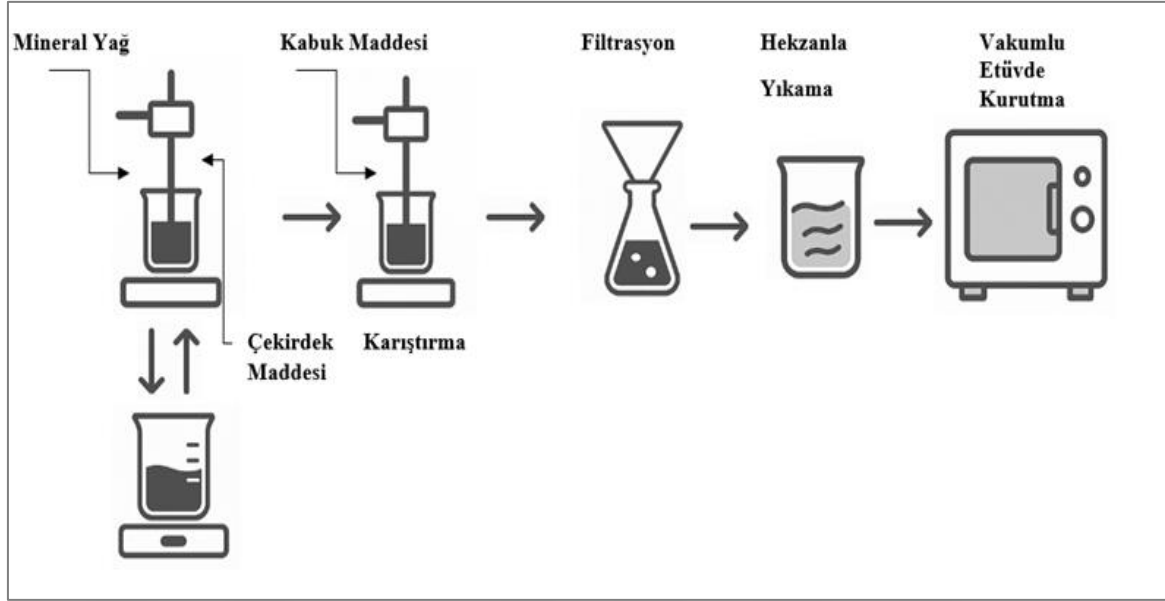
2. Kabuğun oluşturulması: Silikanın alkali polimerizasyonunu başlatmak amacıyla belirlenen kabuk ve çekirdek oranlarına göre silika kaynağı olarak TEOS ve aktifleştirici olarak %0,5 Sodyum Hidroksit (NaOH) istenilen miktarlarda birbiriyle karıştırılmıştır.

Mikrokapsül sentezinin şematik diyagramına Şekil 3.1’de yer verilmiştir.



Şekil 3.1. Mikrokapsül sentezi şematik diyagramı

Formülasyon sürecinde, %0,35 PGPR ya da PGPR ilavesiz mineral yağ içeren erlen, manyetik karıştırıcı üzerindeki su banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Manyetik balık yardımıyla çözeltinin belirlenen karıştırma hızında karıştırılması sağlanmıştır. Banyo sıcaklığı 20-23 °C aralığında sabit tutulur. AMP veya farklı oranlarda AMP/NMP/piperazin içeren çekirdek çözeltisi, yağ fazına yavaşça pipetlenmiştir. Yağ ve çekirdeğin birbirine karışmama özelliği ile küçük çekirdek damlalarının oluştuğu gözlenmiştir. Bu şekilde daha sonra ilave edilecek TEOS partiküllerine bir ara yüz sağlanmıştır. Sodyum hidroksit ile aktive edilmiş silika kaynağı olarak kabuğu oluşturacak olan TEOS, yağ fazına yavaşça pipetlenmiştir. En az 12 saat süre ile karıştırma işlemine devam edilmiştir. Belirlenen süre sonunda çözelti, filtre kağıdı yardımıyla süzölmüştür ve ardından hekzanla tekrarlı olarak yıkanarak vakumlu etüvde kurutulmuştur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Sentez düzeneği

Emülsiyon polimerizasyonu ile mikrokapsül sentezi sırasında sentez parametreleri;

- Manyetik ve mekanik karıştırıcı etkisi
- Çözelti karıştırma hızı
- Çözelti sıcaklığı
- Çekirdek oluşumu için tek ya da kombine çekirdek materyalleri
- Çekirdek ve kabuğu oluşturan materyal bileşenlerin oranları
- Filtrasyon ya da santrifüjleme olarak çözeltiyi süzme yöntemleri
- Vakumlu etüv, donduruculu kurutucu olarak kurutma şekilleri

olarak belirlenmiştir. Sentezlenen mikrokapsüllerin sentez parametrelerine ilişkin açıklama Çizelge 3.1. de verilmiştir.

Resim 3.2’de manyetik karıştırıcı deney düzeneği, Resim 3.3’de ise mekanik karıştırıcı deney düzeneğine yer verilmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen mikrokapsüller, içerdikleri çekirdek materyal oranları ve uygulanan karıştırma hızlarına göre sistematik bir biçimde kodlanmıştır. Kodlamada;

- “MK” mekanik karıştırıcı ile elde edilen ,
- “MY” ifadesi manyetik karıştırıcı ile elde edilen mikrokapsül örneğini,
- “AMP” çekirdek fazında kullanılan 2-amino-2-metil-1-propanol oranını;
- “NMP” değerleri çekirdek fazında N-metil-2-pirrolidon (NMP) oranlarını;
- Rpm: son kısımdaki ise sentez sırasında uygulanan karıştırma hızını temsil etmektedir.
- Örneğin MK.2AMP1NMP.350rpm kodlu mikrokapsülde, çekirdek fazında 2 birim AMP ve 1 birim NMP kullanılmış olup, mekanik karıştırıcı ile karıştırma işlemi 350 devir/dakika hızla gerçekleştirilmiştir.
- MK4.2AMP1NMP.350rpm örneğinde ise mekanik karıştırma işleminde, diğerlerinden farklı olarak 2 kanatlı karıştırıcı çubuk değil, 4 kanatlı karıştırıcı çubuk kullanılmıştır. Bu sebeple kodlamada MK4 olarak ifade edilmiştir. Çizelge 3.1’de çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen mikrokapsüllere ve sentez parametrelerine yer verilmiştir.



Resim 3.1. Manyetik karıştırıcı deney düzeneği



Resim 3.2. Mekanik karıştırıcı deney düzeneği

Çizelge 3.1. Mikrokapsül örnek sentez parametreleri

Sentez No	Örnek Kodlama	Sentez Düzeneği	Karıştırma Hızı, dev/dak	Sıcaklık, °C	Süre, saat	Çekirdek Materyali	Kabuk Materyali
1	MY.2,5AMP.600rpm25C	Manyetik	600	25	18	2,5 g AMP + PGPR	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
2	MY.2,5AMP.600rpm25C	Manyetik	600	25	24	2,5 g AMP + PGPR	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
3	MY.2,5AMP.600rpm25C	Manyetik	600	25	18	2,5 g AMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
4	MY.2,5AMP.600rpm30C	Manyetik	600	30	18	2,5 g AMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
5	MY.2,18AMP.600rpm30C	Manyetik	600	30	18	2,18 g AMP + PGPR	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
6	MY.2,5AMP.600rpm	Manyetik	600	20	18	2,5 g AMP + PGPR	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
7	MY.2,18AMP.600rpm	Manyetik	600	20	18	2,18 g AMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
8	MY.2,5AMP.800rpm	Manyetik	800	20	18	2,5 g AMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
9	MY.2,18AMP.400rpm	Manyetik	400	20	18	2,18 g AMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
10	MY.2,5AMP1.25PİP.600rpm	Manyetik	600	20	18	2,5 g AMP + 1,25 g piperazin	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
11	MY.2,5AMP0.5PİP.600rpm	Manyetik	600	20	18	2,5 g AMP + 0,5 g piperazin	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
12	MY.2,5AMP1.0PİP.600rpm	Manyetik	600	20	18	2,5 g AMP + 1,0 g piperazin	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
13	MY.2,5AMP2.5NMP.600rpm	Manyetik	600	20	48	2,5 g AMP + 2,5 g NMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
14	MY.2,5AMP5.0NMP.600rpm	Manyetik	600	20	48	2,5 g AMP + 5,0 g NMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
15	MY.2AMP1NMP.600rpm	Manyetik	600	20	48	2,5 g AMP + 1,25 g NMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH

Çizelge 3.1. (devam) Mikrokapsül örnek sentez parametreleri

Sentez No	Örnek Kodlama	Sentez Düzeneği	Karıştırma Hızı, dev/dak	Sıcaklık, °C	Süre, saat	Çekirdek Materyali	Kabuk Materyali
16	MY.2,5AMP2,5NMP1,25PİP.600rpm	Manyetik	600	20	48	2,5 g AMP + 2,5 g NMP + 1,25 g piperazin	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
17	MY.2,5AMP2,5NMP1,0PİP.600rpm	Manyetik	600	20	48	2,5 g AMP + 2,5 g NMP + 1,0 g piperazin	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
18	MY.2,5AMP2,5NMP0,5PİP.600rpm	Manyetik	600	20	48	2,5 g AMP + 2,5 g NMP + 0,5 g piperazin	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
21	MY.2,5AMP1,25NMP.600rpm	Manyetik	600	20	48	2,5 g AMP + 1,25 g NMP + PGPR	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
22	MY.2,5AMP1,25NMP.600rpm	Manyetik + erlen	600	20	48	2,5 g AMP + 1,25 g NMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
23	MY.2,5AMP1,25NMP.600rpm	Manyetik + joje	600	20	48	2,5 g AMP + 1,25 g NMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
24	MY.2,5AMP1,25NMP.600rpm	Manyetik + erlen, analog	600	20	48	2,5 g AMP + 1,25 g NMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
25	MY.2,5AMP1,25NMP.600rpm	Manyetik + erlen	600	20	14	2,5 g AMP + 1,25 g NMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
26	MY.2,5AMP1,25NMP.600rpm	Manyetik + joje	600	20	24	2,5 g AMP + 1,25 g NMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
27	MY.2,5AMP1,25NMP.600rpm	Manyetik + joje	600	20	24	2,5 g AMP + 1,25 g NMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
28	MY.2,5AMP1,25NMP.800rpm	Manyetik + erlen	800	20	24	2,5 g AMP + 1,25 g NMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
29	MY.1,25AMP0,625NMP.800rpm	Manyetik + erlen	800	20	24	1,25 g AMP + 0,625 g NMP	1,5 gr TEOS + 0,25 g NaOH
30	MY.2,5AMP1,25NMP.600rpm	Manyetik + erlen	800	20	24	2,5 g AMP + 1,25 g NMP	3 gr TEOS + 0,5 g NaOH
31	MK4,5AMP2,5NMP.400rpm	Mekanik 4 Kanat	400	20	18	5,0 g AMP + 2,5 g NMP	6 gr TEOS + 1 g NaOH
32	MK4,2AMP1NMP.350rpm	Mekanik 4 Kanat	350	20	18	5,0 g AMP + 2,5 g NMP	6 gr TEOS + 1 g NaOH
33	MK4,5AMP2,5NMP.450rpm	Mekanik 4 Kanat	450	20	18	5,0 g AMP + 2,5 g NMP	9 gr TEOS + 1,5 g NaOH
34	MK.5AMP.200rpm	Mekanik	200	20	24	5,0 g AMP	5 gr TEOS + 1 g NaOH
35	MK4,5AMP.200rpm	Mekanik 4 Kanat	200	20	24	5,0 g AMP	5 gr TEOS + 1 g NaOH
36	MK.1AMP.300rpm	Mekanik	300	20	24	5,0 g AMP	5 gr TEOS + 1 g NaOH
37	MK.5AMP.100rpm	Mekanik	100	20	24	5,0 g AMP	5 gr TEOS + 1 g NaOH
38	MK.5AMP.300rpm	Mekanik	300	20	18	5,0 g AMP + PGPR	5 gr TEOS + 1 g NaOH
39	MK.2AMP1NMP.350rpm	Mekanik	350	20	18	5,0 g AMP + 2,5 g NMP	6 gr TEOS + 1 g NaOH
40	MK.4AMP1NMP.350rpm	Mekanik	350	20	24	5,0 g AMP + 1,25 g NMP	6 gr TEOS + 1 g NaOH
41	MK.1AMP1NMP.350rpm	Mekanik	350	20	24	5,0 g AMP + 5,0 g NMP	6 gr TEOS + 1 g NaOH
42	MK.2AMP1NMP.200rpm	Mekanik	200	20	24	5,0 g AMP + 2,5 g NMP	6 gr TEOS + 1 g NaOH
43	MK.4AMP1NMP.200rpm	Mekanik	200	20	24	5,0 g AMP + 1,25 g NMP	6 gr TEOS + 1 g NaOH
44	MK.1AMP1NMP.200rpm	Mekanik	200	20	24	5,0 g AMP + 5,0 g NMP	6 gr TEOS + 1 g NaOH
45	MK.5AMP2,5NMP.100rpm	Mekanik	100	20	48	5,0 g AMP + 2,5 g NMP	6 gr TEOS + 1 g NaOH

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen mikrokapsüllerin kristal yapı ve gözenek yapısı hakkında bilgi edinmek için XRD (X-Işını Kırınım Desenleri), parçacık boyut dağılımı, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve azot adsorpsiyonu tekniklerinden faydalanılmıştır. Yüzey alan, gözenek hacim değerleri, yapıda var olan mikro ve mezo gözeneklerin dağılımları ve ortalama gözenek boyutları azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri kullanılarak belirlenmiştir. Malzemelerin termal davranışları TGA-DS (Termogravimetrik Analiz – Diferansiyel Kalorimetri) yardımıyla yorumlanmıştır. Malzemenin yüzey kimyasal bileşimini belirlemek için ise SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntülümelerinden faydalanılmıştır. Metal kaynağının yüzeydeki miktarını ve oluşum şeklini belirlemek için XPS (X-Işını Foto Elektron Spektroskopisi) analiz tekniğinden faydalanılmıştır. Malzeme yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi FTIR (Fourier Dönüştümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi) spektrumları ile elde edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında ele alınan mikrokapsüller, çekirdek (AMP) ve kabuk (NMP) bileşen oranları, karıştırma hızı ve karıştırıcı tipi, mekanik karıştırıcı kanat sistemi tipi gibi sentez parametrelerinin etkilerini karşılaştırmak amacıyla seçilmiştir. Mikrokapsüller ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Mikrokapsüller için karakterizasyon çalışmaları

	Azot İzotermi	XRD	XPS	Boyut Analizi	TGA-DSC	SEM	FTIR
MY ₂ AMP1NMP.600rpm	✓	✓		✓		✓	✓
MK ₄ .2AMP1NMP.350rpm	✓	✓		✓		✓	✓
MK ₂ .2AMP1NMP.300rpm	✓	✓		✓		✓	✓
MK ₂ .2AMP1NMP.200rpm	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
MK ₁ .1AMP1NMP.200rpm	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
MK ₁ .1AMP0NMP.200rpm	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
MK ₄ .4AMP.1NMP.350rpm	✓						
MK ₁ .1AMP1NMP.350rpm	✓						
MK ₄ .4AMP.1NMP.200rpm	✓						

3.2.1. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Mikrokapsüllerin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi QuantaChrome-Autosorb-1C cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Numuneler, analiz öncesinde neminden arındırılması ve ölçüm

hassasiyetinin artırılması için 100 °C’de etüvde bir gece bekletilmiş, ardından 10^{-7} bar basınç altında 300 °C’de numunelere degaz işlemi uygulanmıştır. Azot adsorpsiyon desorpsiyon analizleri, sıvı azot sıcaklığında (77K), $10^{-7} \leq P/P_0 \leq 0,99$ kısmi basınç aralığında gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alan değerleri $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,3$ aralığındaki veriler kullanılarak hesaplanmıştır. V-t metodu ile $0,35 \leq P/P_0 \leq 0,96$ aralığında adsorpsiyon verileri kullanılarak toplam yüzey alanı, dış yüzey alanı, mikro gözenek yüzey alanı, mikro gözenek hacmi belirlenmiştir. V-t grafiği için “de Boer” yöntemine başvurulmuştur. V-t eğrisinin birinci ve ikinci doğrusal bölgelerinin ($0,2 \leq P/P_0 \leq 0,5$) eğiminden sırasıyla toplam ve dış yüzey alan değerleri ve kayma noktasından mikro gözenek hacimleri belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi, P/P_0 kısmi basıncının 0,99 olduğu adsorpsiyon verisi kullanılarak bulunmuştur. Desorpsiyon verisi kullanılarak BJH metoduna başvurularak, mezogözenek yüzey alanı ve gözenek hacmi elde edilmiştir. Gözenek-çap dağılımları, mikro gözenekler için HK (Horvath-Kawazoe) yöntemi ile mezogözenekler için BJH (Barrett, Joyner, and Halenda) yöntemi ile belirlenmiştir ($P/P_0 > 0,35$). Ayrıca, gözenek genişlikleri, Saito-Foley (SF), Dubinin–Astakhov (DA) ve Dubinin–Radushkevich (DR) modelleri yardımıyla da elde edilmiştir. Kullanılan yöntemlere ait örnek hesaplamalar EK-2’de yer almaktadır.

3.2.2. X-ışınları kırınım desenleri (XRD)

X-ışını kırınım desenleri, Rigaku Ultima IV D/max 2200 X-ışını Difraktometresi ile 40kV/15 mA ve dalga boyu 0,15418 nm olan $\text{CuK}\alpha$ ışınması ile $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında 2θ açısı 3° ile 80° arasında elde edilmiştir. Kırınım desenlerinden elementlerin yapıdaki formları hakkında bilgi edinilmiştir.

3.2.3. XPS analizleri

SPECS ESCAmodel PHI 5000 VersaProbe içeren, argon iyon tabancasına sahip X-ışını fotoelektron spektroskopisi cihazı kullanılmıştır. Karbon bağlarının bulunduğu 284,5 eV bağlanma enerjisi referans olarak alınmıştır.

3.2.4. Parçacık boyutu dağılımı analizleri

Mikrokapsüllerin boyut dağılımını belirlemek amacıyla Master Size 2000 cihazı ile ıslak ortamda numuneler dağıtılarak boyut dağılım analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Termal analiz (TGA-DSC)

Mikrokapsül örneklerin sıcaklık dayanımı SDT650 marka TGA-DSC cihazında azot ortamında, 25°C-700°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Analizler, sentezlenen mikrokapsüllerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımların belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

SEM görüntüleri "QUANTA 400F Field Emission" modeli 15 kV aralığında, tungsten filamentli, ikincil elektro görüntüsüne sahip cihaz ile gerçekleştirilmiştir. WD değerleri 2µm ve 500 nm'dir. Mikrokapsüllerin morfolojisi incelenmiştir.

3.2.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Bruker Vertex 70/70v FT-IR Spektrofotometre Cihazında 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları aralığında örneklerin ATR (Attenuated Total Reflectance, Azaltılmış Toplam Reflektans) kullanımıyla fonksiyonel gruplara ait geçirgenlik pikleri izlenmiştir. Örnekler, ölçüm öncesi neminin giderilmesi için 100°C'de 1 gece etüvde bekletilmiştir.

3.3. CO₂ Tutma Deneyleri

Azot ve karbondioksit gaz tüpleri, azot ve karbondioksit akış hızının ayarlandığı kütleli akış kontrol cihazları, fırın içine yerleştirilmiş kuartz tüp, gaz tüplerinden fırın içindeki kuartz tüp girişine ve kuartz tüp çıkışından GC cihazına kadar olan gaz hattı yardımıyla karbondioksit tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle yapılan kalibrasyon çalışmaları, farklı konsantrasyonlardaki karbondioksit azot karışımlarının GC'deki analizi için yürütülmüştür. Termal iletkenliğine göre kimyasalları detekte eden TCD detektörlü Gaz Kromatografi GC cihazı, kuartz tüp içine yerleştirilmiş mikrokapsüllerden geçtikten sonra kuartz tüp çıkışındaki karbondioksit konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılmıştır. Karbondioksit tutma deneyleri için kullanılan kuartz tüpün iç çapı yaklaşık 0,4 cm, uzunluğu 35 cm dir. Yaklaşık 0,05 gram mikrokapsül dikey fırın içindeki kuartz tüpün ortasına yerleştirilmektedir. Azot ve karbondioksit tüp çıkışlarından gelen gaz hattının akış hızı kütle akış kontrol cihazlarıyla (Omega FMA 5400/5500) sırasıyla 0-100 mL/ dk ve 0-10 ml/ dk) ile istenilen değere ayarlanarak, istenilen akış hızında %3 lük karbondioksit gaz karışımı

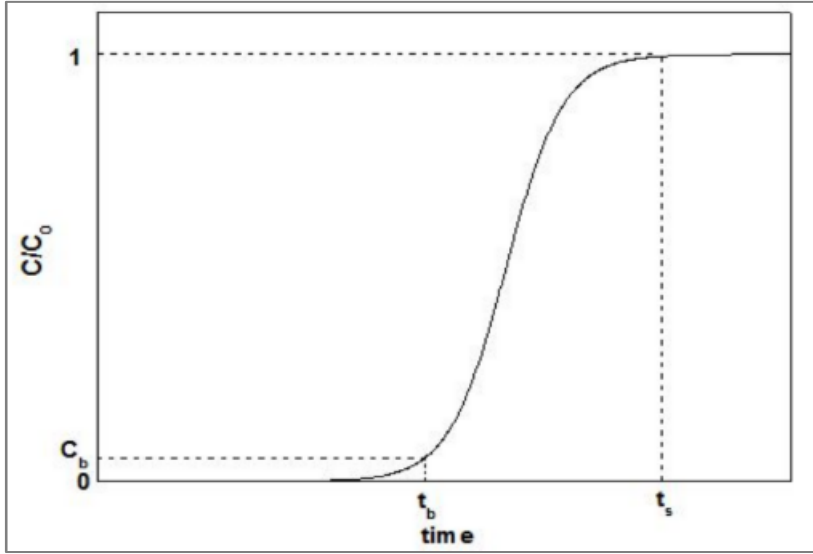
quartz reaktöre beslenmektedir. Quartz tüp çıkış akımı analizi, hatta doğrudan bağlı olan termal iletkenlik dedektörü (TCD) ile donatılmış Varian 3800 CP Gaz kromatografi cihazında BR-Q PLOT 0,53 mm×30 m kapiler kolon kullanılarak yürütülmüştür. Karbondioksit tutma deneylerinde, mikrokapsül miktarı, gaz akış hızı, gaz konsantrasyonu, ve sıcaklık değiştirilerek, her bir mikrokapsül için karbondioksit tutma kapasiteleri CO₂ konsantrasyonunun zamana karşı değişimini gösteren "breakthrough" eğrileri oluşturularak değerlendirilmiştir.

İstenilen sıcaklıkta CO₂ tutma deneyleri sırasında izlenen adımlar şu şekilde sıralanmaktadır:

1. İstenilen miktardaki mikrokapsül kuartz reaktörün ortasına koyulan cam yünü ile desteklenerek yerleştirilmiştir.
2. Numunenin neminin ve safsızlıklarının giderilmesi amacıyla, 150 °C'de 1 saat süreyle mikrokapsül üzerinden azot gazı geçirilmiştir.
3. CO₂ tutma deneyleri öncesi, hattan karbondioksit akışının sağlanması için boru hattı reaktör öncesi ve sonrası ısıtıcı bantla ısıtılarak, karbondioksitin hat boyunca akması sağlanmıştır.
4. Tüp fırının sıcaklığı istenilen sıcaklık değerine ayarlanarak, CO₂ tutma deneyleri için istenilen sıcaklık sağlanmıştır.
5. CO₂ tutma deneylerinde, %3 CO₂ içeren 30 ml/ dk ve 15 ml/ dk akış hızına sahip azot karbondioksit gaz karışımı kullanılmıştır.
6. Reaktör çıkışındaki CO₂ konsantrasyonu, gaz kromatografi (GC) cihazı ile belirli aralıklarla ölçülerek adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için gerekli "breakthrough" eğrilerinin oluşturulması sağlanmıştır.

Zamana karşı CO₂ konsantrasyon değişimini gösteren, genellikle "S" harfi şeklinde bir profile sahip eğriler, "breakthrough" eğrisi olarak adlandırılmaktadır. Bu eğriler, dolgu kolonda gerçekleşen konsantrasyon dağılımlarını görselleştirme ve analiz etme imkânı sunmaktadır. Bu analiz, mikrokapsüllerin performansını ve CO₂ tutma kapasitelerini değerlendirmede önemli bir araç olarak kullanılmaktadır.

Şekil 3.3.'de, örnek bir "breakthrough" eğrisi yer almaktadır. Bu eğrinin yorumlanmasıyla mikrokapsüllerin verimliliği hakkında bilgi edinilir.



Şekil 3.3. Örnek “Breakthrough” eğrisi

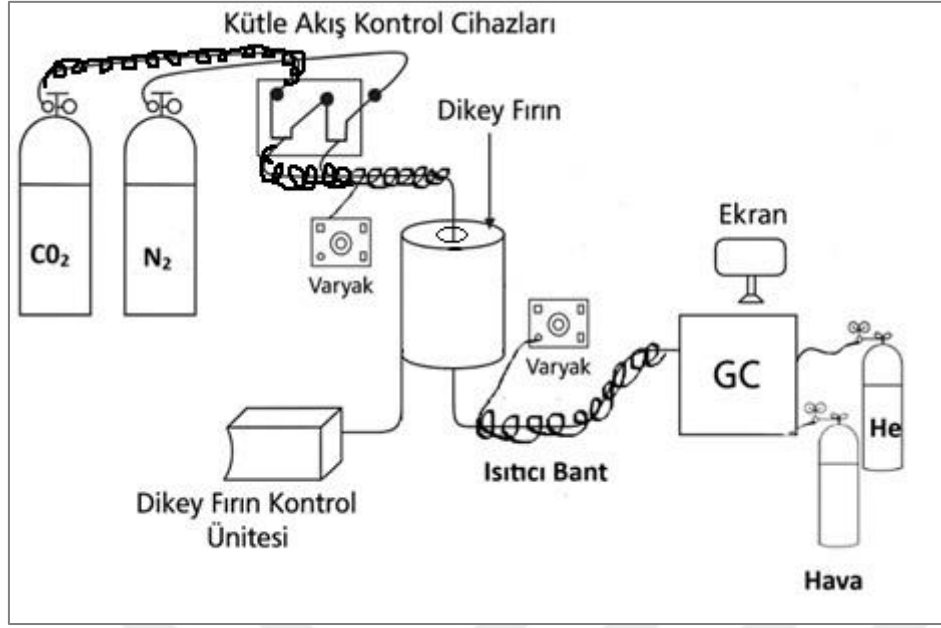
Şekil 3.3’de, t_b ile gösterilen zaman birimi "breakthrough süresi" olarak adlandırılır ve kolondan çıkan CO_2 konsantrasyonunun ani bir artış gösterdiği noktayı temsil eder. Bu süre, mikrokapsülün CO_2 ’yi etkin bir şekilde tuttuğu süreci tanımlar. Öte yandan, t_s ise tutma işleminin sona erdiği, yani CO_2 ’nin besleme akımındaki konsantrasyonu (C_0) ile kolon çıkış konsantrasyonu (C) eşit olduğu anı ifade eder. Bu noktada, C_0 / C oranı 1 olur ve sorbentin yüzeyindeki tüm aktif tutma bölgeleri doymuş hale gelmiştir.

Mikrokapsüllerin karbondioksit tutma kapasiteleri, "breakthrough" eğrilerinden hesaplanabilir. Toplam alan ile "breakthrough" eğrisi altında kalan alanın farkı, mikrokapsülün karbondioksit tutma kapasitesini verir. Bu hesaplama yöntemi, mikrokapsülün ne kadar CO_2 tutabildiğini belirlemek için kullanılır.

Breakthrough eğrilerinde tutma kapasitesi, madde denkliği ile ifade edilmekte olup şu şekilde genel bir formüle dayanmaktadır:

$$\int_0^t C_0 * Q * dt = \int_0^t C_{out} * Q * dt + C_{adsorplanan} \quad (3.4)$$

Mikrokapsüllerin karbondioksit tutma deneylerinin gerçekleştirildiği Deney Sistemi Şekil 3.4. de verilmiştir.



Şekil 3.4. CO₂ tutma deney sistemi

4. DENEYSEL BULGULAR

Mekanik karıştırıcı ve manyetik karıştırıcı kullanılarak istenilen çekirdek kabuk materyal oranlarında ve karıştırma hızlarında sentezlenen örnekler (Çizelge 3.2.) için sentez parametrelerinin; manyetik ve mekanik karıştırıcı etkisi, çözelti karıştırma hızı, çözelti sıcaklığı, çekirdek oluşumu için tek ya da kombine çekirdek materyalleri ve oranları, mikrokapsül oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir.

4.1. Sentez Parametrelerinin Mikrokapsül Oluşumuna Etkisi

Emülsiyon Polimerizasyonu ile mikrokapsüllerin sentez aşamasında AMP çekirdek malzemesine PGPR ilave edildiğinde mikrokapsül oluşumunun gerçekleşmediği gözlenmiştir. 17,5 gram mineral yağ, 6,125 gram PGPR çekirdek materyal, 2,5 gram AMP, kabuk materyali olarak 2,5 gram TEOS ve 0,5 gram NaOH kullanılmıştır. 600 dev/dak karıştırma hızı ile, 20 °C sıcaklıkta 18 saat süresince emülsiyon polimerizasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminin ardından çözelti ROTINA 380 R Santrifüj Cihazı ile 500 rpm de 5 dak boyunca santrifüj işlemine tabii tutulmuştur ve hekzanla tekrarlı olarak yıkanmıştır. Sentezlenen örnekler beyaz renkli kremsi olarak elde edilmiş, mikrokapsül oluşumuna rastlanılmamıştır (Resim 4.1).



Resim 4.1. MY_{2,5}AMP_{6,125}PGPR.600rpm örneğinin sentez görüntüleri

Sentez aşamasında 17,5 gram mineral yağ, 6,125 gram PGPR çekirdek materyali olarak 2,18 gram AMP, kabuk materyali olarak 2,5 gram TEOS ve 0,5 gram NaOH kullanılmış, 600 dev/dak, 30 °C sıcaklıkta emülsiyon polimerizasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. 18 saat sonra karıştırma işleminin ardından çözelti ROTINA 380 R Santrifüj Cihazı ile 500 rpm de 5 dak boyunca 1 kere santrifüj işlemine tabi tutulmuştur ve hekzanla tekrarlı olarak yıkanmıştır. Yoğun, kremesi yapıda çözelti elde edilmiş, mikrokapsül oluşumu gözlenmemiştir (Resim 4.2).



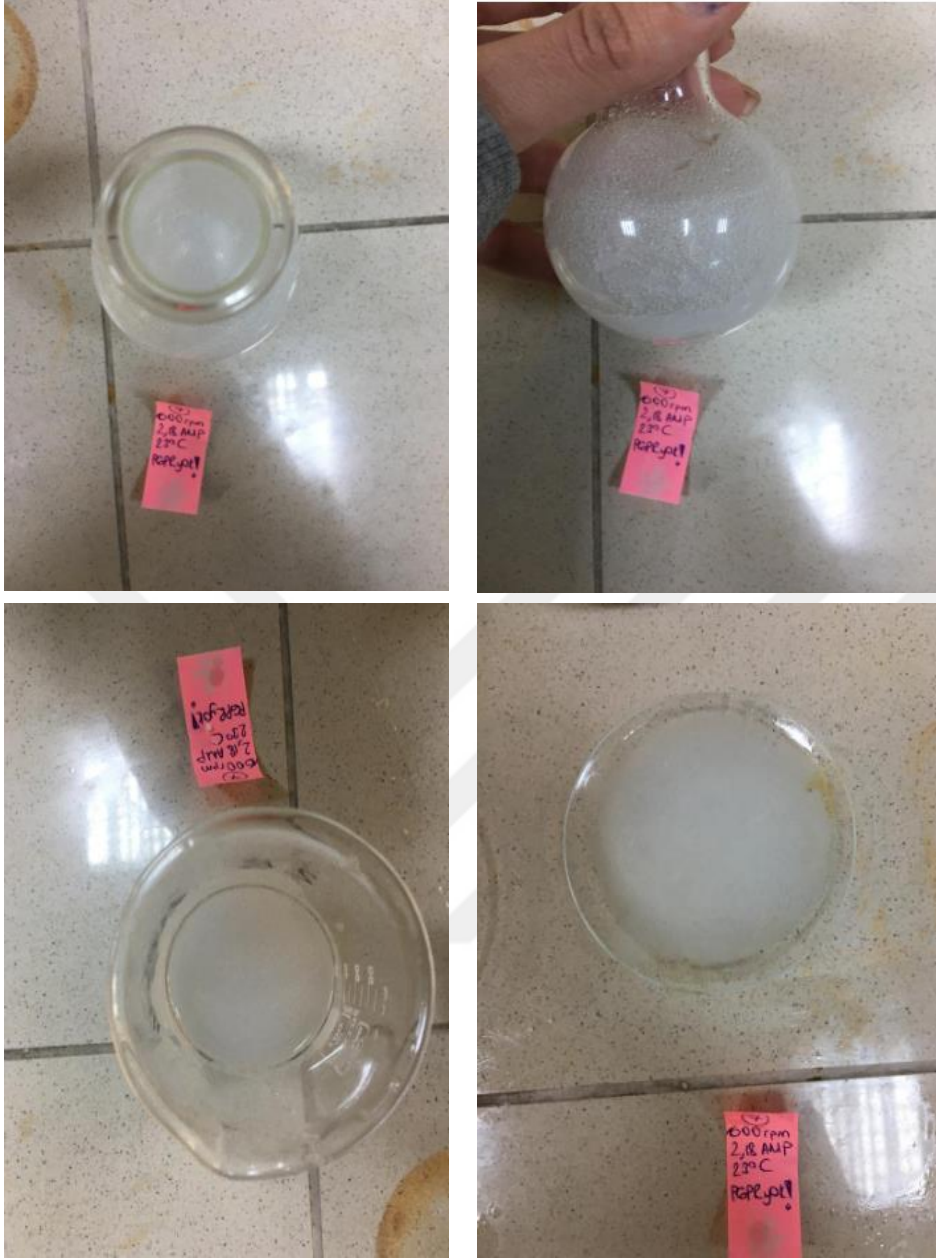
Resim 4.2. MY_{2,18}AMP_{6,125}PGPR_{600rpm} örneğinin sentez görüntüleri

PGPR ilavesi yapılmadan 17,5 gram mineral yağ, çekirdek materyali olarak 2,5 gram AMP, kabuk materyali olarak 2,5 gram TEOS ve 0,5 gram NaOH kullanılarak manyetik karıştırıcı karıştırma hızı 600 dev/ dak, çözelti sıcaklığı 23 °C, karıştırma süresi 18 saat alınarak, emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminin ardından çözelti örneğinin bir kısmı ROTINA 380 R Santrifüj Cihazı ile 4000 rpm de 10 dak boyunca 2 kere santrifüj işlemine tabi tutularak sıvı ve katı ayrımı sağlanmıştır. Katı partiküller, hekzanla tekrarlı olarak yıkanmıştır. Çözeltinin diğer kısmı, filtre kağıdında süzülerek katı ve sıvı ayrımı gerçekleştirilmiştir. Katı partiküller, Ecocell etüvde 100 °C de kurutma işlemine tabi tutulmuştur. PGPR'siz örneklerin mikrokapsül görünümünde partiküller halinde olduğu görülmüştür (Resim 4.3). Yüksek santrifüj dönme hızı ve süresinden dolayı yapının bozulabileceği düşünülerek santrifüj dönme hızı sonraki çalışmalarda düşürülmüştür.



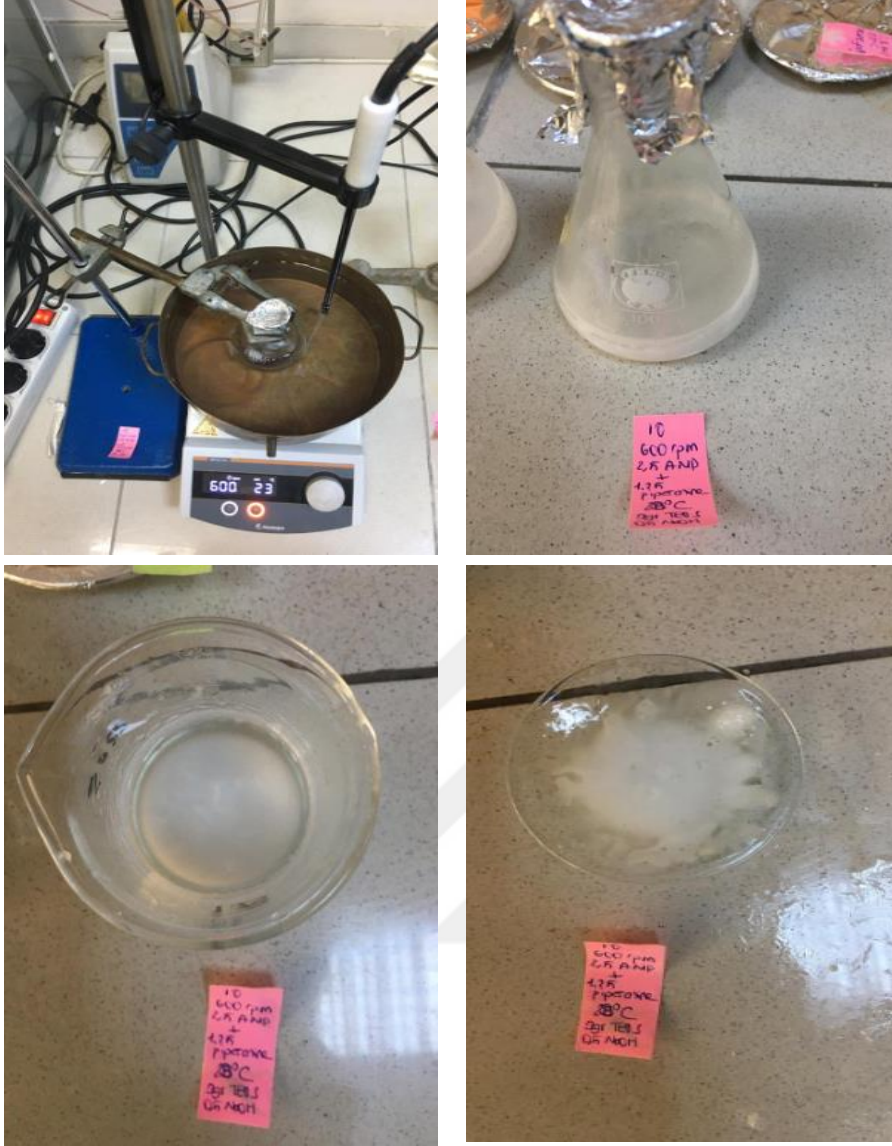
Resim 4.3. MY_{2,5AMP.600rpm} örneğinin sentez görüntüleri

PGPR ilavesi yapılmadan 17,5 gram mineral yağ, çekirdek materyali olarak 2,18 gram AMP, kabuk materyali olarak 2,5 gram TEOS ve 0,5 gram NaOH kullanılmış, 600 dev/ dak, 23°C sıcaklıkta emülsiyon polimerizasyonu işlemi 18 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Akışkan, katı partikül içeren çözelti elde edilmiştir. Daha sonra çözelti filtre kağıdı ile süzme işlemine tabi tutulmuştur ardından hekzanla tekrarlı olarak yıkanmıştır (Resim 4.4).



Resim 4.4. MY_{2,18}AMP.600rpm örneğinin sentez görüntüleri

AMP ye ya da AMP ve NMP ye farklı oranlarda piperazin ilave edildiğinde yine PGPR ilavesinde olduğu gibi mikrokapsül elde edilmediği gözlenmiştir. Sentez için 17,5 gram mineral yağ, çekirdek materyali olarak 2,18 gram AMP ve 1,25 gram piperazin, kabuk materyali olarak 3 gram TEOS ve 0,5 gram NaOH kullanılmıştır. 600 dev/ dak karıştırma hızında, 23 °C sıcaklıkta emülsiyon polimerizasyonu işlemi 18 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminin ardından çözelti filtre kağıdı ile süzme işlemine tabi tutulmuştur ardından hekzanla tekrarlı olarak yıkanmıştır. Orta akışkanlıkta, kremi yapı elde edilmiştir. Mikrokapsül oluşumu gözlenmemiştir (Resim 4.5).



Resim 4.5. MY_{2,18}AMP_{1,25}PIP_{600rpm} örneğinin sentez görüntüleri

Sentez aşamasında 17,5 gram mineral yağ, çekirdek materyali olarak 2,5 gram AMP ve 0,5 gram piperazin, kabuk materyali olarak 3 gram TEOS ve 0,5 gram NaOH kullanılmış, 600 dev/ dak karıştırma hızında, 23 °C sıcaklıkta emülsiyon polimerizasyonu işlemi 18 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminin ardından çözelti filtre kağıdı ile süzme işlemine tabi tutulmuş ardından hekzanla tekrarlı olarak yıkanmıştır. Mikrokapsül oluşumu gözlenmemiş, yoğun kıvamlı kremi yapı elde edilmiştir (Resim 4.6).



Resim 4.6. MY_{2,5AMP0,5PIP.600rpm} örneğinin sentez görüntüleri

Sentez aşamasında 17,5 gram mineral yağ, çekirdek materyali olarak 2,5 gram AMP ve 1 gram piperazin, kabuk materyali olarak 3 gram TEOS ve 0,5 gram NaOH kullanılmış, 600 dev/ dak, 20 °C sıcaklıkta emülsiyon polimerizasyonu işlemi 18 saat gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminin ardından çözelti filtre kağıdı ile süzme işlemine tabi tutulmuştur ardından hekzanla tekrarlı olarak yıkanmıştır. Mikropartikül oluşumu gözlenmemiş yine aynı şekilde akışkan, kremi yapı elde edilmiştir (Resim 4.7).



Resim 4.7. MY_{2,5}AMP1PİP.600rpm örneğinin sentez görüntüleri

Sentez aşamasında 17,5 gram mineral yağ, çekirdek materyali olarak 2,5 gram AMP ve 1,25 gram 1 – methyl-2 prolidone (NMP), kabuk materyali olarak 3 gram TEOS VE 0,5 gram NaOH kullanılmış, 600 dev/ dak, 21 °C sıcaklıkta emülsiyon polimerizasyonu işlemi 48 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminin ardından çözelti filtre kağıdı ile süzme işlemine tabii tutulmuştur ardından hekzanla tekrarlı olarak yıkanmıştır. Mikrokapsül yapı elde edilmiştir. Çekirdek malzeme olarak AMP ye farklı oranlarda NMP ilavesi yapıldığında bütün örneklerde mikrokapsül oluşumu gözlenmiştir (Resim 4.8).



Resim 4.8. MY. 2,5AMP1,25NMP örneğinin sentez görüntüleri

4.2. Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

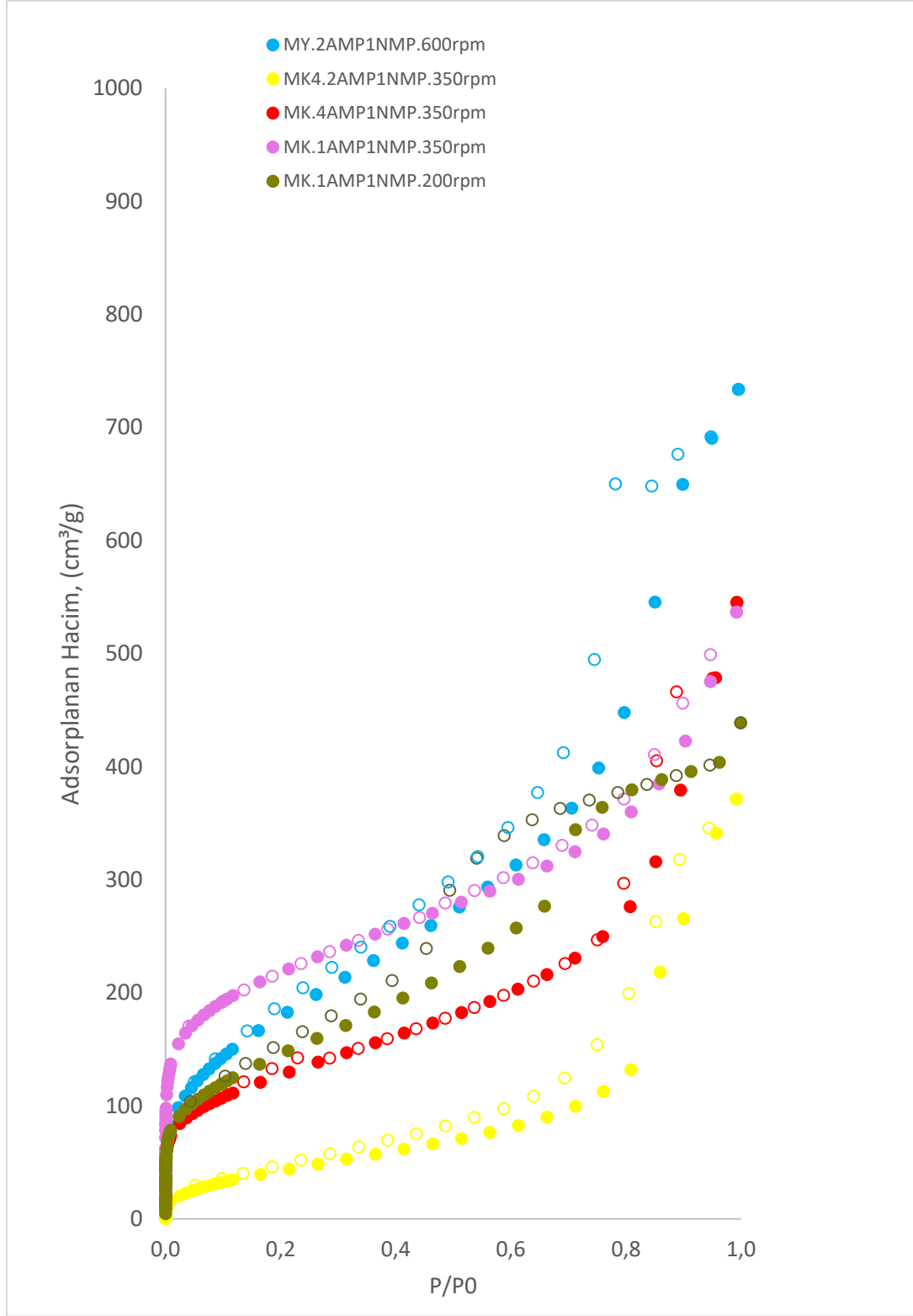
4.2.1. Azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi

Tez çalışması kapsamında, farklı amin/çözücü oranları (AMP/NMP), karıştırma hızları ve karıştırıcı türleri kullanılarak mikrokapsüller sentezlenmiştir. Sentezlenen mikrokapsüllerin gözenek yapılarının (mikro-mezo düzeyde) belirlenmesine yönelik olarak azot (N_2) adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm analizleri, sıvı azot sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

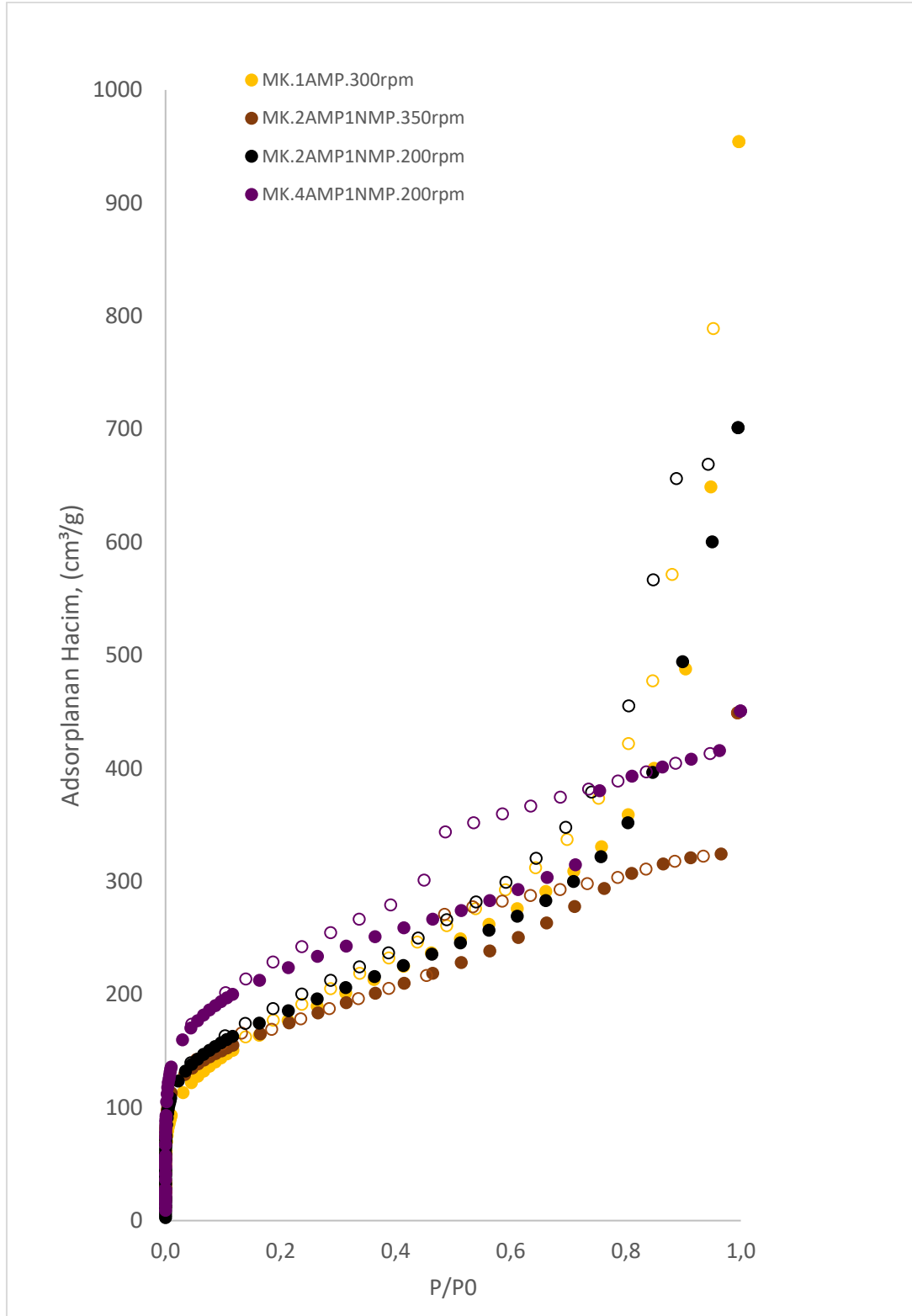
Manyetik karıştırıcı kullanılarak 600 rpm karıştırma hızında ve AMP/NMP oranı 2 olan, MY.2AMP1NMP.600rpm, mekanik karıştırıcıya bağlı 4 kanatlı karıştırıcı uçla 350 rpm'de ve

AMP/NMP oranı 2 olan MK_{4.2AMP.1NMP.350rpm}, AMP/NMP oranı ve karıştırma hızı aynı 2 kanatlı karıştırıcı uç ile sentezlenen MK_{2AMP.1NMP.350rpm}, 200 rpm’de 2 kanatlı mekanik karıştırıcı ile sentezlenen MK_{2AMP.1NMP.200rpm}, aynı karıştırma hızında, AMP/NMP oranı 1 olacak şekilde sentezlenen MK_{1AMP1NMP.200rpm} ile 350 rpm karıştırma hızında aynı AMP/NMP oranında sentezlenen MK_{1AMP1NMP.350rpm}, AMP/NMP oranı 4 olan ve 200 rpm’de sentezlenen MK_{4AMP1NMP.200rpm}, 350 rpm de sentezlenen MK_{4AMP1NMP.350rpm} ve sadece AMP içeren 300 rpm’de sentezlenen MK_{1AMP0NMP.300rpm} mikrokapsüllerine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de sunulmuştur.

Aynı mikrokapsül numunelerine ait azot adsorpsiyon izoterm verisi kullanılarak Horváth–Kawazoe (HK), Saito–Foley (SF), Dubinin Astakhov (DA) ve Dubinin Raduskhevic (DR) modellerine başvurulmuştur. Bu modeller yardımıyla mikrogözenekler hakkında detaylı gözenek alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çap değerleri elde edilerek Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3 te sırasıyla verilmiştir. Başvurulan modeller yardımıyla elde edilmiş mikrogözenek dağılımlar, Şekil 4.3-Şekil 4.7 de sunulmuştur. Azot adsorpsiyon desorpsiyon izoterm verisinin $0.35 < P/P_0 < 0.96$ aralığına ait veri yardımıyla Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) modeline başvurularak mezogözeneklere ait yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama mezogözenek boyut değerleri elde edilerek sırasıyla Çizelge 4.1-4.3 te sunulmuştur. BJH metodla elde edilmiş ortalama mezogözenek boyut dağılımı, HK metodla elde edilmiş olan mikrogözeneklere ait boyut dağılımları ile birlikte aynı grafikte olacak şekilde düzenlenerek Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 de verilmiştir.



Şekil 4.1. Mikrokapsül örneklerinin sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (●: adsorbsiyon; ○: desorbsiyon)



Şekil 4.2. Mikrokapsül örneklerinin sıvı azot sıcaklığındaki azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (●: adsorbsiyon; ○: desorbsiyon)

Bu numunelere ait izoterm davranışı, BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırması çerçevesinde, yapısında mikrogözenek ve mezogözenek içeren katılara ait

adsorpsiyon/desorpsiyon davranışı gösteren Tip IV izoterme benzerlik göstermektedir (Lowell ve Shields, 1984). Mikrokapsüllere ait izotermeler incelendiğinde, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında belirgin bir histeresis gözlemlenmiştir. Tüm numunelerde $0,5 < P/P_0 < 0,96$ aralığında gerçekleşen bu histeresis, mezogözenek bölgesine karşılık gelmektedir (Rouquerol ve Sing, 1999).

Adsorplanan gaz hacminin çekirdekteki AMP ye NMP ilavesi ile değişimi ele alındığında, AMP ve NMP li örneklerin izotermeleri de sadece AMP li örneklerin izoterm verilerine yakın olarak elde edilmiştir. Manyetik karıştırıcı ile AMP ve NMP içeriği aynı olarak 2 kanatlı mekanik karıştırıcı ile elde edilmiş örneklerin BET yüzey alan değerleri 4 kanatlı karıştırıcı ucu ile karıştırılan sentez çözeltisi ile elde edilmiş örneklerinkinden daha yüksek olarak yaklaşık $450-700 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiş ve Çizelge 4.1’de sunulmuştur. Yüksek yüzey alanı değeri, mikrokapsülün daha fazla adsorpsiyon ve etkileşim kapasitesine sahip olmasına olanak sağladığı için, adsorpsiyon çalışmalarında istenilen bir özelliktir.

Sentezlenen mikrokapsüllerin mikrogözenek karakterizasyonu amacıyla farklı teorik modeller ve hesaplama yöntemleri kullanılmıştır. Mikrogözenek hacmi ve karakteristik enerji dağılımı gibi parametrelerin belirlenmesinde, Dubinin–Radushkevich (DR) ve Dubinin–Astakhov (DA) izoterm modelleri tercih edilmiştir. DR modeli, mikrogözenek hacmini ve karakteristik adsorpsiyon enerjisini belirlemek için geliştirilmiş olup, sabit enerji dağılımına sahip homojen gözenek yapısını varsayar. Buna karşılık DA modeli, gözeneklerin heterojen enerji dağılımına sahip olabileceğini dikkate alarak enerji dağılımındaki değişkenlikleri de açıklayabilmektedir. Bu yönüyle DA modeli, DR’ye kıyasla daha esnek bir karakterizasyon sağlar ve gözeneklerin yüzey enerjisindeki farklılıkları da tanımlamaya olanak verir (Lowell ve diğerleri, 2004).

Bununla birlikte, mikrogözenekli malzemelerin gözenek çapı dağılımını belirlemek için Horváth–Kawazoe (HK) ve Saito–Foley (SF) modelleri uygulanmıştır. HK yöntemi, özellikle slit (yarık) şeklindeki simetrik gözenek geometrisine sahip malzemeler için geliştirilmiş olup, iki düzlem arasındaki potansiyel enerji etkileşimlerine dayanır. SF yöntemi ise silindirik gözenek geometrisini dikkate alarak katı-akışkan etkileşim potansiyelleri üzerinden çap hesaplamaları yapılmasını sağlar. Her iki yaklaşım da gözenek yapısının doğru bir şekilde modellenmesine katkı sağlamaktadır ve bu sayede

mikrogözenekli yapılar için çap dağılım analizleri yapılabilmektedir (Lowell ve diğerleri, 2004).

Çizelge 4.1. Mikrokapsüllerin, azot adsorpsiyon desorpsiyon verisi sonucu elde edilmiş, yüzey alan değerleri

Numune	$S_{Langmuir}$	$S_{Tek\ nokta\ BET}$	S_{BET}	S_{BJHads}	S_{BJHdes}	$S_{dış,t}$	$S_{μ,t}$	$S_{μ,DR}$
MY.2AMP1NMP.600rpm	565	640	673	428	530	619	53	509
MK4.2AMP1NMP.350rpm	126	157	170	160	213	170	0	103
MK.2AMP1NMP.350rpm	615	575	583	199	283	423	160	592
MK.2AMP1NMP.200rpm	646	616	628	276	393	476	152	628
MK.1AMP1NMP.200rpm	478	511	529	339	450	529	0	430
MK.1AMP0NMP.300rpm	576	602	622	308	373	568	54	547
MK.4AMP.1NMP.350rpm	432	439	451	238	262	413	38	393
MK.1AMP1NMP.350rpm	792	722	733	217	241	518	215	762
MK.4AMP.1NMP.200rpm	795	724	780	209	308	319	461	776

$S_{Langmuir}$ = Langmuir yöntemi ile hesaplanan teorik yüzey alanı, $m^2 \cdot g^{-1}$

$S_{Tek\ nokta\ BET}$ = Tek nokta BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı, $m^2 \cdot g^{-1}$

S_{BET} = Çok nokta BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı, $m^2 \cdot g^{-1}$

S_{BJHads} = BJH (adsorpsiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı, $m^2 \cdot g^{-1}$

S_{BJHdes} = BJH (desorpsiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı, $m^2 \cdot g^{-1}$

$S_{dış,t}$ = t-metot ile hesaplanan dış yüzey alanı, $m^2 \cdot g^{-1}$

$S_{μ,t}$ = t-metot ile hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı, $m^2 \cdot g^{-1}$

$S_{μ,DR}$ = DR-metot ile hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı, $m^2 \cdot g^{-1}$

Çizelge 4.2. Mikrokapsüllerin, azot adsorpsiyon desorpsiyon verisi sonucu elde edilmiş, gözenek hacim değerleri

Numune	V_{BJHdes}	$V_{μ,t}$	$V_{μ,HK}$	$V_{μ,DR}$	$V_{μ,SF}$
MY.2AMP1NMP.600rpm	1,013	0,027	0,314	0,181	0,319
MK4.2AMP1NMP.350rpm	0,579	0,000	0,076	0,037	0,078
MK.2AMP1NMP.350rpm	0,515	0,08	0,288	0,211	0,291
MK.2AMP1NMP.200rpm	0,922	0,071	0,308	0,224	0,311
MK.1AMP1NMP.200rpm	0,573	0,000	0,252	0,153	0,255
MK.1AMP0NMP.300rpm	1,312	0,020	0,298	0,195	0,302
MK.4AMP.1NMP.350rpm	0,734	0,016	0,218	0,140	0,221
MK.1AMP1NMP.350rpm	0,557	0,107	0,363	0,272	0,367
MK.4AMP.1NMP.200rpm	0,415	0,214	0,365	0,276	0,368

V_{BJHdes} = Desorpsiyon verisinden BJH metot kullanılarak hesaplanan mezogözenek hacmi, $cm^3 \cdot g^{-1}$

$V_{μ,t}$ = t metod kullanılarak hesaplanan mikrogözenek hacmi, $cm^3 \cdot g^{-1}$

$V_{μ,HK}$ = HK metod kullanılarak hesaplanan mikrogözenek hacmi, $cm^3 \cdot g^{-1}$

$V_{μ,DR}$ = DR metod kullanılarak hesaplanan mikrogözenek hacmi, $cm^3 \cdot g^{-1}$

$V_{μ,SF}$ = SF metod kullanılarak hesaplanan mikrogözenek hacmi, $cm^3 \cdot g^{-1}$

Çizelge 4.3. Mikrokapsüllerin, azot adsorpsiyon desorpsiyon verisi sonucu elde edilmiş, ortalama gözenek çap değerleri

Numune	D_{ort}	D_{BJHdes}	$d_{\mu,DR}$	$D_{\mu,DA}$	$d_{\mu,HK}$	$D_{\mu,SF}$
MY.2AMP1NMP.600rpm	67,7	90,7	20,7	17,4	4,3	7,3
MK4.2AMP1NMP.350rpm	135,9	126,1	23,1	19,2	6,0	10,3
MK.2AMP1NMP.350rpm	47,8	37,8	15,5	15,0	4,0	6,9
MK.2AMP1NMP.200rpm	69,2	124,2	18,4	16,0	4,0	7,0
MK.1AMP1NMP.200rpm	51,4	38,2	17,2	15,8	4,0	6,8
MK.1AMP0NMP.300rpm	95,1	33,3	19,3	16,4	4,0	8,1
MK.4AMP.1NMP.350rpm	75,0	124,3	16,0	15,2	4,0	6,9
MK.1AMP1NMP.350rpm	45,4	37,3	17,3	15,6	4,0	7,1
MK.4AMP.1NMP.200rpm	35,9	37,7	18,4	16,0	4,0	7,1

$D_{ort} = 0.99 P/P_0$ değerindeki adsorplanan azot hacminden hesaplanan ortalama gözenek çap değeri, Å

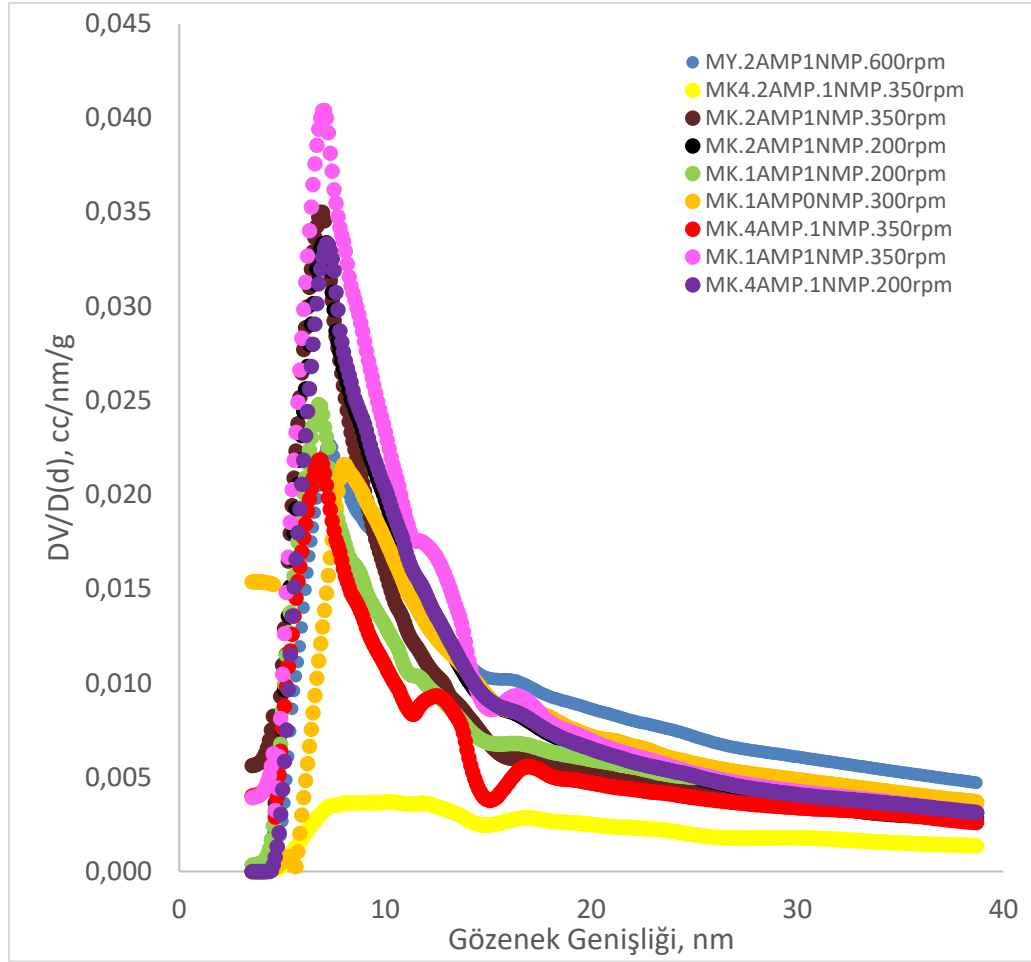
D_{BJHdes} = Desorpsiyon verisinden BJH metot kullanılarak hesaplanan ortalama mezogözenek çapı, Å

$d_{\mu,DR}$ = DR metod kullanılarak hesaplanan mikrogözenek genişliği, Å

$D_{\mu,DA}$ = DA metod kullanılarak hesaplanan mikrogözenek çapı, Å

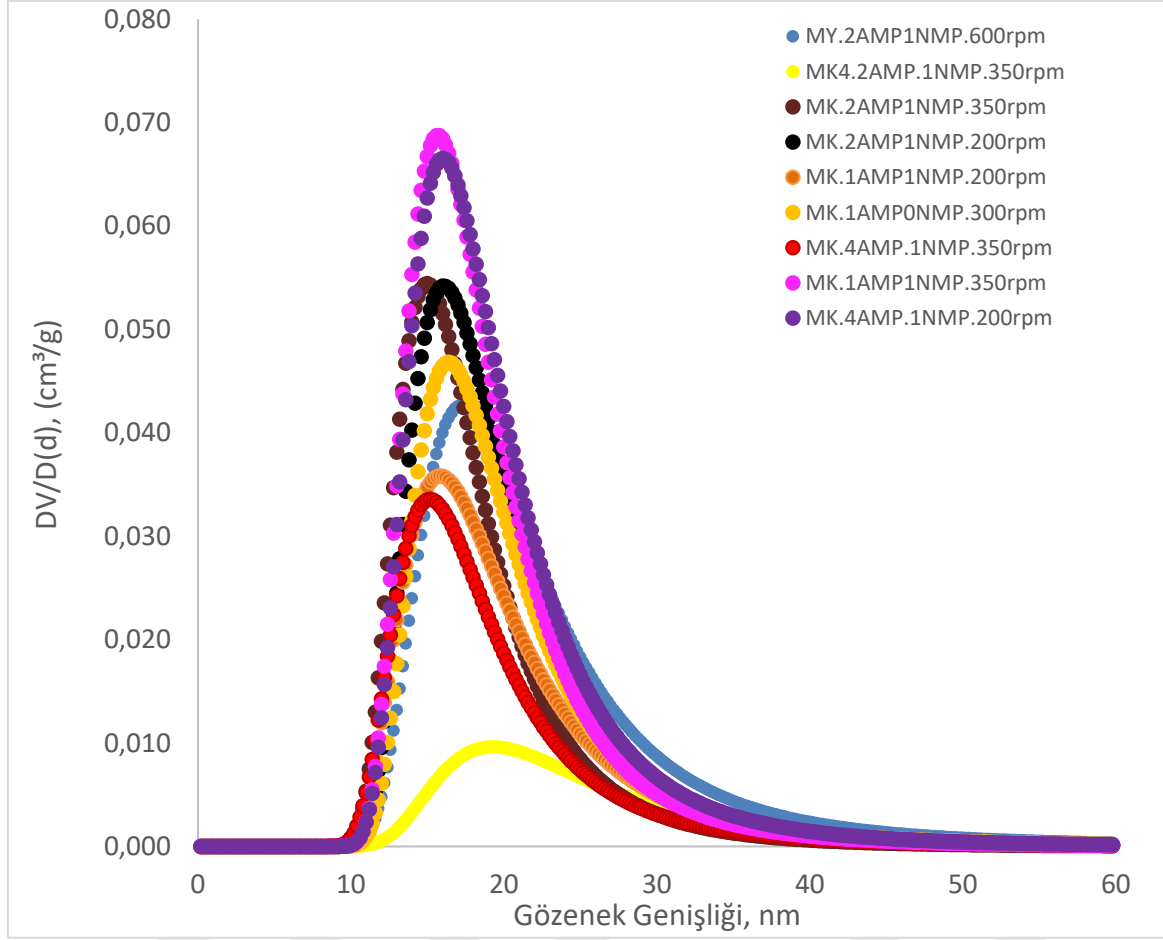
$d_{\mu,HK}$ = HK metod kullanılarak hesaplanan mikrogözenek genişliği, Å

SF Metod ile en yüksek ortalama gözenek çapı, 10,3 nm ile AMP/NMP oranı 4 olan ve 350 rpm karıştırma hızında sentezlenen MK4.2AMP1NMP.350rpm numunesinde elde edilmiştir. Bu değeri, 8,1 nm ile NMP içermeyen ve 300 rpm’de sentezlenen MK.1AMP0NMP.300rpm takip etmektedir. Diğer yandan, en düşük ortalama gözenek çapı değeri 6,8 nm ile MK.1AMP1NMP.200rpm numunesinde gözlenmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. SF yöntemi ile mikrokapsüllerin gözenek çapı dağılımı

Bu durum, yüksek amin oranı ($AMP/NMP = 4$) ile birlikte orta düzey karıştırma hızlarının (350 rpm), daha geniş çaplı gözeneklerin oluşumunu teşvik ettiğini göstermektedir. Buna karşın, AMP/NMP oranı 1 olan ve düşük hızda (200 rpm) sentezlenen sistemlerde mikro gözenek çapı değerlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Tüm mikrokapsüllerin ortalama mikro gözenek çap değerleri ise 6,7–10,3 Å aralığında değişmektedir. Sonuç olarak, karıştırma hızı, karıştırıcı tipi ve AMP/NMP oranı gibi sentez parametreleri, mikrokapsüllerin gözenek yapısını doğrudan etkilemiştir.



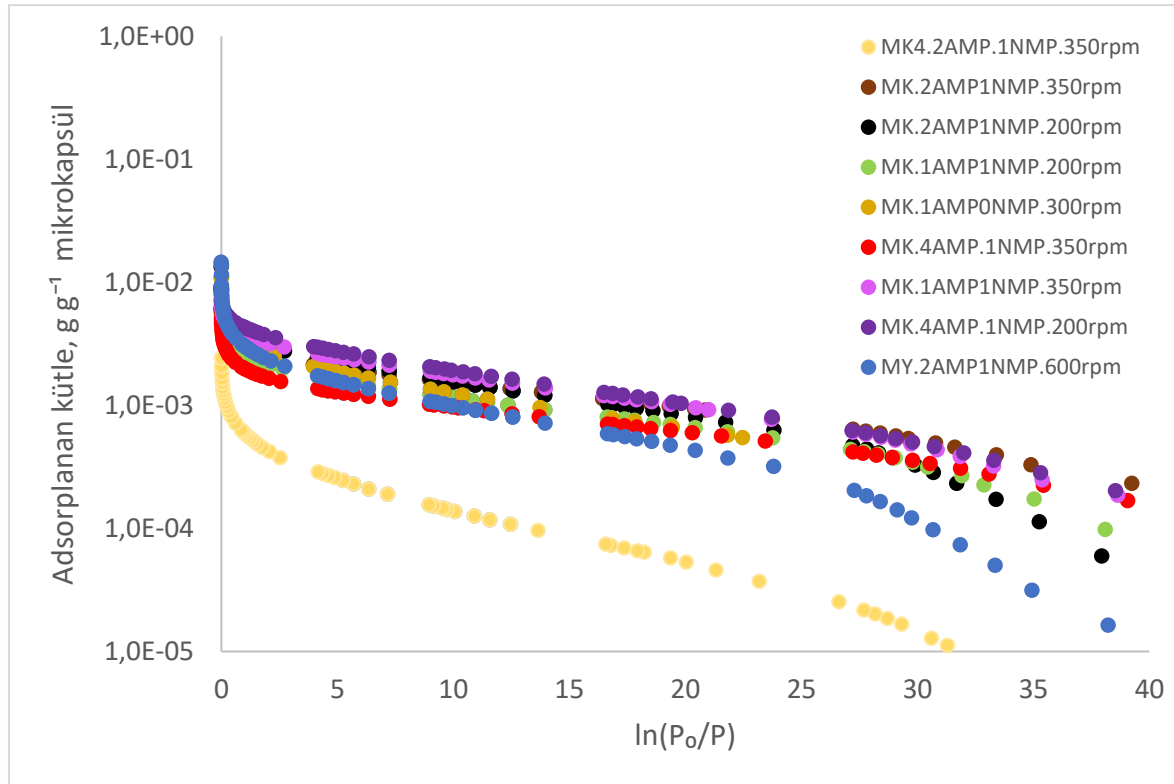
Şekil 4.4. Mikrokapsül örneklerinin DA method ile elde edilmiş gözenek çap dağılımları

4'lü kanat sistemine sahip mekanik karıştırıcı ile 2:1 AMP/NMP oranında 350 rpm'de sentezlenen MK4.2AMP1NMP.350rpm numunesinde DA metod kullanılarak hesaplanan mikrogözenek çapı 19,2 Å ile en yüksek bulunmuştur. Bu durum, 4'lü kanat sistemine sahip mekanik karıştırıcının sıvı ortamda daha etkili ve homojen bir karışım sağlamasıyla ilişkili olabilir. Buna karşın, daha düşük karıştırma hızı (200 rpm) ve 2 kanatlı karıştırıcı kullanılan sistemlerde (örneğin MK.2AMP1NMP.350rpm, 15,0 Å) çap değerlerinin düştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.4). DA (Dubinin–Astakhov) metodu ile elde edilen 15,0–19,2 Å aralığında değişen bu çap değerleri, sentez koşullarının gözenek çapı üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır (Şekil 4.4).

Dubinin–Radushkevich (DR) izoterm modeli ile mikrogözenek enerji dağılımı

DR (Dubinin–Radushkevich) metodu, mikrogözenekli malzemelerin karakterizasyonunda, özellikle adsorpsiyon hacmini ve potansiyel enerji dağılımını temel alarak yapılan

hesaplamalarla dikkat çeker. Bu yöntem, gözenek şekline dair belirli bir geometrik varsayımda bulunmadan, mikrogözeneklerin dolumu sırasında adsorbat moleküllerinin etkileşim enerjisini esas alır. Bu yönüyle, geometrik modellere dayanan HK veya SF gibi yöntemlerden ayrılır. Örneklerin DR metodu yardımıyla hesaplanmış, yüzey alan (Çizelge 4.1.), gözenek hacim (Çizelge 4.2.), ortalama gözenek çap (Çizelge 4.3.) ve adsorpsiyon enerjileri Çizelge 4.4 de sunulmuştur.



Şekil 4.5. Mikro kapsül örneklerinin DR izotermi

Çizelge 4.4. Mikro kapsüllerin, azot adsorpsiyon verisi ile DR metod kullanılarak elde edilmiş adsorpsiyon enerjileri

Numune	Adsorpsiyon Enerjisi E_{ads} , kJ/mol
MY.2AMP1NMP.600rpm	67,7
MK4.2AMP1NMP.350rpm	135,9
MK.2AMP1NMP.350rpm	47,8
MK.2AMP1NMP.200rpm	69,2
MK.1AMP1NMP.200rpm	51,4
MK.1AMP0NMP.300rpm	95,1
MK.4AMP.1NMP.350rpm	75,0
MK.1AMP1NMP.350rpm	45,42
MK.4AMP.1NMP.200rpm	35,9

E_{ads} = DR metod kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon enerjisi, kJ/mol

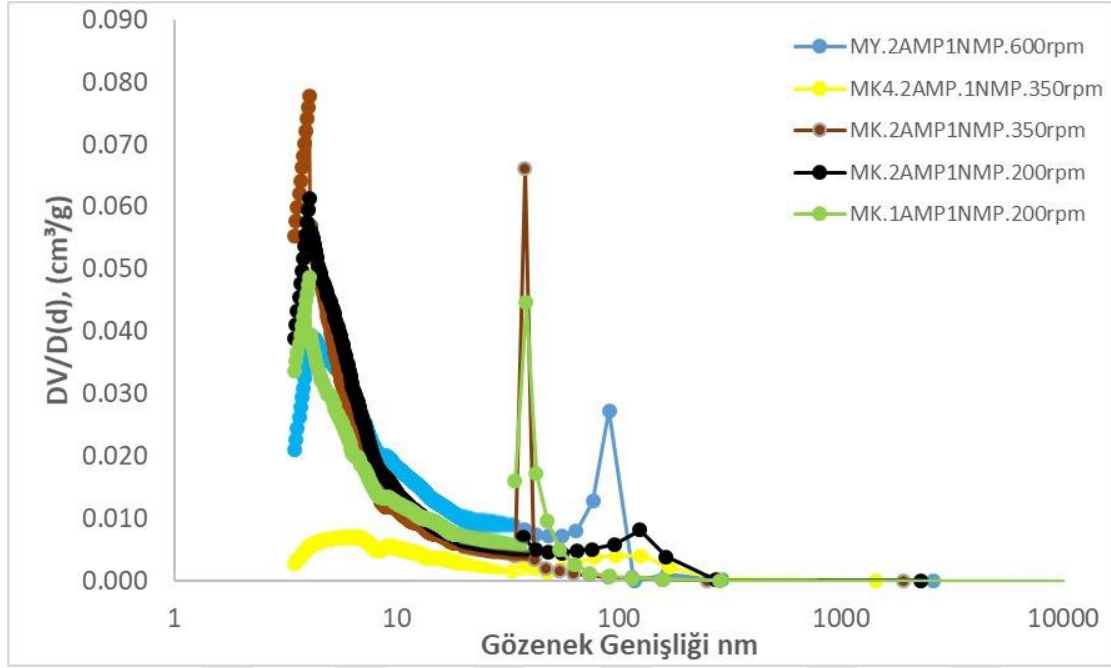
Özellikle mekanik karıştırıcı ile 4/1 oranında AMP/NMP içeren ve 200 rpm karıştırma hızında sentezlenen MK_{4AMP.1NMP.200rpm} örneği, BET yüzey alanı (780 m²/g) DR yüzey alanı (776 m²/g) ile diğer örneklerden daha yüksek yüzey alan değerlerine sahip olarak elde edilmiştir. Yüksek AMP/NMP oranı, NMP ile AMP arasındaki hidrojen bağlarının fazlalığı sebebiyle ve aynı zamanda çekirdek etrafında kabuk oluşumu esnasında da daha gözenekli yapı elde edilmesinde katkı sağlamış olabilir.

DR yöntemi ile hesaplanan adsorpsiyon enerjisi, CO₂ moleküllerinin mikrogözenek yüzeyine bağlanma kuvvetini yani yüzeyle etkileşimin şiddetini ifade eder (kJ/mol). Yüksek adsorpsiyon enerjisi, adsorban malzemenin CO₂'yi daha güçlü tutabildiğini ve fiziksel adsorpsiyon yerine kimyasal etkileşimlere daha yakın bir karakter sergilediğini gösterir (Seaton ve diğerleri, 1989). Ancak bu iki parametre her zaman doğru orantılı değildir. yüksek yüzey alanına sahip bir adsorbanın düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olması, yüzeyin CO₂ ile zayıf etkileşimi anlamına gelebilir (Lowell ve diğerleri, 2004).

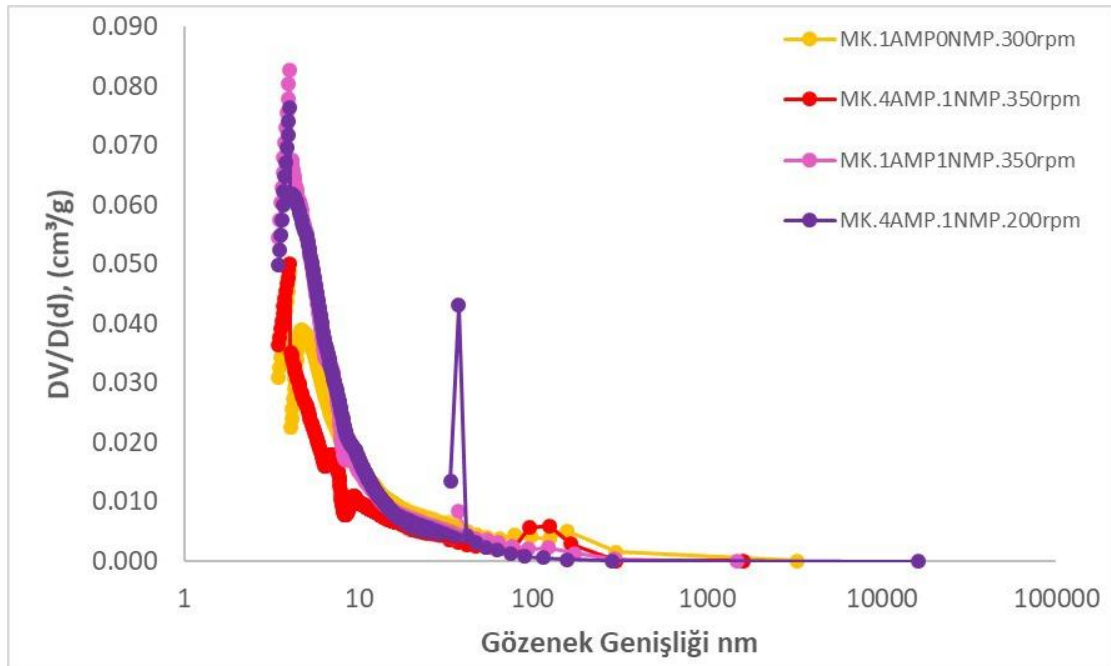
DR yöntemi ile hesaplanan adsorpsiyon enerjisi ve BET yüzey alanı birlikte incelendiğinde, 4 kanatlı mekanik karıştırıcı ile 2:1 AMP/ NMP oranında 350 rpm'de sentezlenen MK_{4.2AMP1NMP.350rpm} 135,9 kJ/mol ile en yüksek adsorpsiyon enerjisine sahiptir (Çizelge 4.4). Bu örneğin yüzey alanı da 628 m²/g olarak ölçülmüştür. Buna karşılık, mekanik karıştırıcı ile 4:1 AMP/NMP oranında 200 rpm'de sentezlenen MK_{4AMP.1NMP.200rpm} enerji değeri 35,9 kJ/mol ile en düşük seviyededir. Ancak yüzey alanı 809 m²/g ile oldukça yüksektir. Benzer şekilde, MK_{1AMP1NMP.350rpm} örneğinde de enerji 45,42 kJ/mol, yüzey alanı ise 733 m²/g bulunmuştur. Bu değerler, sentez sırasında kullanılan karıştırma hızı, karıştırıcı tipi ve çözücü oranının gözenek yapısını etkilediğini ortaya koymaktadır.

Sentezlenen mikrokapsül örneklerine ait mikrogözenek boyutları, Horvath-Kawazoe (HK) yöntemi ile hesaplanmış olup 4,0–6,0 Å aralığında değerler elde edilmiştir (Çizelge 4.3). En yüksek mikrogözenek çapı 6,0 Å ile MK_{4.2AMP.1NMP.350rpm} örneğinde belirlenmiştir. Diğer tüm numunelerde mikrogözenek çapı genellikle 4,0–4,3 Å seviyesinde sabit kalmıştır (Çizelge 4.3). Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de mikrogözeneklere ait gözenek çapı dağılımı grafikleri BJH metod ile hesaplanan mezogözenek boyut çap dağılımlarıyla beraber aynı grafikte verilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen mikrokapsül örneklerin BJH metodu ile elde edilen ortalama mezo gözenek boyutları karşılaştırıldığında 33-136 Å arasında değişiklik göstermiştir. En yüksek ortalama mezogözenek boyut 4 kanatlı mekanik karıştırıcı ucu ile

sentezi gerçekleştirilmiş olan MK4.2AMP.1NMP.350rpm örneği için 136 Å olarak elde edilmiştir (Şekil 4.6). Çekirdeğinde sadece AMP bulunduran MK.1AMP0NMP.300rpm mikrokapsül örneğinin ortalama mezogözenek boyutu 33 Å olarak elde edilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.6. Mikrokapsül örnekleri için Horvath-Kawazoe (HK) ve Barrett Joyner (BJH) gözenek çap dağılım grafikleri



Şekil 4.7. Mikrokapsül örnekleri için Horvath-Kawazoe (HK) ve Barrett Joyner (BJH) gözenek çap dağılım grafikleri

Mikrokapsül örneklerinde görülen Tip IV izoterm eğrileri, IUPAC sınıflamasına göre, genellikle mezogözenekli (2–50 nm) malzemelere ait adsorpsiyon-desorpsiyon davranışını tanımlar. Bu eğriler, düşük basınçlarda bir monolayer-multilayer adsorpsiyon bölgesi içerirken, orta-yüksek basınçlarda kapiler yoğunlaşma nedeniyle ani bir adsorpsiyon artışı gösterir. Bu özellik, malzemenin içindeki silindirik ya da düzensiz mezogözeneklerin varlığını ortaya koyar (Lowell ve diğerleri, 2004). Düşük karıştırma hızlarında (200 rpm) sentezlenen örneklerde, özellikle mekanik karıştırıcı ile 2:1 AMP/NMP oranında sentezlenen MK.2AMP1NMP.200rpm ve 4:1 AMP/NMP oranında sentezlenen MK.4AMP.1NMP.200rpm numunelerinde, BJH yöntemiyle sırasıyla 124,2 ve 124,3 cm³/g gözenek hacmi belirlenmiştir. Aynı zamanda, HK analizine göre bu numunelerin ortalama gözenek çapları 4.0 Å ile 6.0 Å arasında değişmiştir

Rama ve arkadaşları (2021) tarafından yürütülen çalışmada, mikrokapsül yapısında çekirdek yapısında AMP, kabuk yapısında ise TEOS kullanılarak farklı karıştırma hızlarında sentezlenen mikrokapsüllerin fiziksel karakterizasyonu yapılmış ve özellikle gözenek yapısı ile yüzey alanının CO₂ yakalama potansiyeline etkisi detaylı şekilde incelenmiştir. Rama ve arkadaşları (2021) tarafından yürütülen çalışma ile tez kapsamında elde edilen bulgular karşılaştırıldığında, hem gözenek boyutları hem de yüzey alanı bakımından benzer eğilimler gözlenmiştir. Özellikle karıştırma hızı, çözücü bileşimi ve karıştırıcı tipi gibi fiziksel parametrelerin mikrokapsül morfolojisi üzerindeki belirleyici etkisi, her iki çalışmada da açık biçimde ortaya konmuştur.

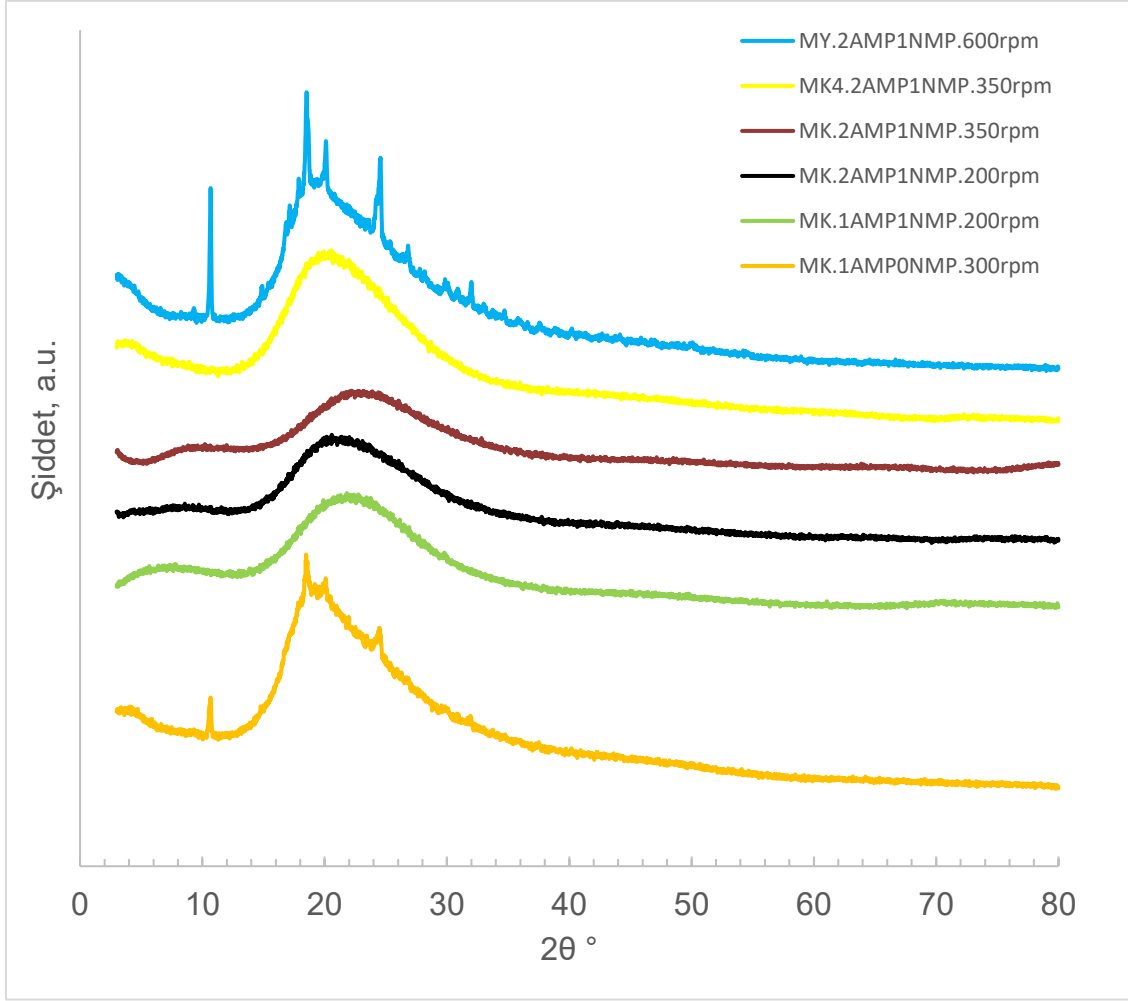
4.2.2. X-ışını kırınım desenleri (XRD)

AMP içeren ve NMP katkısı olmaksızın 300 rpm’de 2 uçlu mekanik karıştırıcı ucu kullanılarak hazırlanan MK.1AMP0NMP.300rpm, AMP/NMP oranı 1 olan ve 200 rpm’de sentezlenen MK.1AMP1NMP.200rpm, AMP/NMP oranı 2 olan ve 200 rpm’de hazırlanan MK.2AMP1NMP.200rpm ile aynı AMP/NMP oranında 350 rpm’de sentezlenen MK.2AMP1NMP.350rpm örneklerinin X ışını kırınım desenleri ile 4 kanatlı mekanik karıştırıcı ucu kullanılarak 350 rpm karıştırma hızında ve AMP/NMP oranı 2 olacak şekilde sentezlenen MK4.2AMP.1NMP.200rpm ve manyetik karıştırıcı kullanılarak yine aynı AMP/NMP oranında 600 rpm karıştırma hızında sentezlenen mikrokapsül örneklerine ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.8’de sunulmuştur.

Çekirdek üzerini kaplayan kabuğu oluşturan silisyumun yapıya hangi formda yerleştiğini belirlemek için 2θ 'nın $3-90^\circ$ olduğu bölgede mikrokapsüllere ait XRD kırınım desenleri değerlendirildiğinde tüm örneklerde 2θ 'nın yaklaşık $19-23^\circ$ olduğu aralıkta amorf silika kabuğu simgeleyen geniş bir pikin olduğu belirlenmiştir (Kwak ve diğerleri, 2006).

Manyetik karıştırıcı ile AMP/NMP oranı 2 olacak şekilde 600 rpm'de sentezlenen MY._{2AMP1NMP.600rpm} ve AMP/NMP oranı 1 olacak şekilde 300 rpm'de mekanik karıştırıcı ile sentezlenen MK._{1AMP0NMP.300rpm} örneklerinde silisyum oksitinde yapıda mevcut olduğu, silisyum oksite ait $18,68^\circ$, 20° , $24,64^\circ$ ve $31,92^\circ$ 2θ açılarındaki piklerin varlığından anlaşılmıştır. Silisyum ve silisyum oksite ait XRD indislere ait pikler Ek 1 de verilmiştir. Ayrıca, bu örneklerin SEM görüntülerin de kabuk üzerindeki kümeleşmelerin fazlalığı diğer örneklere göre daha belirgin olarak gözlenmektedir (Resim 4.9.)

XRD analizleri, sentezlenen mikrokapsüllerin kabuk yapısının büyük oranda amorf karakter taşıdığını göstermektedir. Özellikle mekanik karıştırıcı ile AMP/NMP oranı 2 olan 350 rpm'de senetzlenen MK._{2AMP1NMP.350RPM}-numunesinde gözlemlenen geniş ve düşük şiddetli kırınım piki (yaklaşık $2\theta = 22^\circ$), TEOS kaynaklı silikanın kristal yapıya dönüşmeden, gözenekli bir yapı oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Bu yapı, emülsiyon polimerizasyonu sırasında kontrollü hidroliz-kondensasyon mekanizmasıyla oluşan kabuğun, amorf silika formunda olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, manyetik karıştırıcı ile AMP/NMP oranı 2 olan 600 rpm'de sentezlenen MY._{2AMP1NMP.600RPM} örneğinde kırınım piklerinin daha belirgin hâle gelmesi, kabuğu oluşturan silikanın baskın olan amorf yapısı ile beraber kristal yapı oluşumlarının varlığını da göstermektedir. Bu durum, aynı örnekte SEM analizinde gözlemlenen daha iri ve kümelenmiş yüzey yapısı ile de desteklenmektedir (Resim 4.10). XRD bulguları, mikrokapsül sentez parametrelerinin (karıştırma hızı, sıcaklık) mikrokapsülün yapısal özellikleri üzerinde etkili olduğunu göstermektedir.

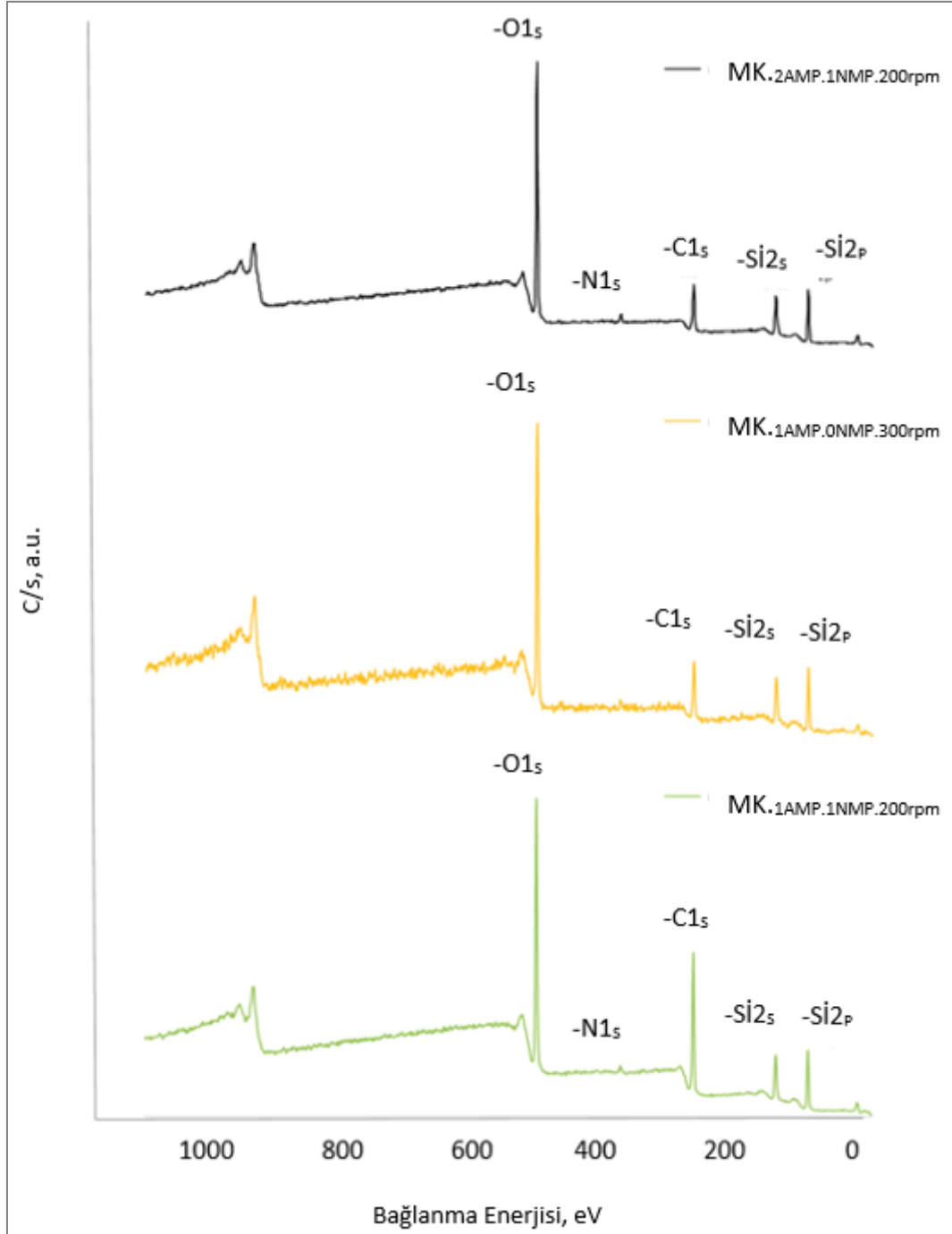


Şekil 4.8. Mikrokapsül örneklerinin X-ışını kırınım desenleri

4.2.3. XPS analizleri

AMP/NMP oranı 2 olan ve 200 rpm’de sentezlenen MK₂AMP1NMP.200rpm, sadece AMP içeren ve NMP olmadan 300 rpm’de sentezlenen MK₁AMP0NMP.300rpm ile yine AMP/NMP oranı 1 ve 350 rpm karıştırma hızı ile hazırlanan MK₁AMP1NMP.350rpm mikrokapsüllerine ait X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizlerine Şekil 4.9’da yer verilmiştir. XPS analizleri, mikrokapsül yüzeyinde bulunan elementleri C, O, N ve Si ve bu elementlerin oluşturduğu bağ yapılarını göstermiştir. C1s piki, tüm XPS ölçümlerinde referans olarak kullanılmış olup, karbon temelli organik yapıların varlığını temsil etmektedir. Mikrokapsüllerin içeriğindeki elementlerin elektronik konfigürasyonları ve orbitallere bağlanma enerjileri Çizelge 4.5.’de verilmiştir.

AMP/NMP oranı 2/1 ve 200 rpm karıştırma hızı ile hazırlanan $MK_{.2AMP1NMP.200rpm}$ ’de yüksek yoğunlukta O 1s (≈ 532 eV) ve belirgin şekilde C 1s (≈ 285 eV), N 1s (≈ 400 eV) ve Si 2p/Si 2s ($\approx 102/153$ eV) sinyalleri göstermektedir. Yalnızca AMP içeren ve NMP kullanılmadan 300 rpm’de sentezlenen $MK_{.1AMP0NMP.300rpm}$ mikrokapsülünde yüzeyde karakteristik olarak O 1s (~ 532 eV), C 1s (~ 285 eV), N 1s (~ 400 eV) ve Si 2s/Si 2p (~ 153 eV / ~ 102 eV) piklerinin bulunduğunu göstermektedir. Sadece AMP içermesi ve NMP kullanılmaması nedeniyle, silika ağ oluşumu sınırlı kalmış, bu durum özellikle Si 2p pikinin diğer örneklerle göre daha düşük yoğunlukta olmasından anlaşılmaktadır. AMP/NMP oranı 1 ve 350 rpm karıştırma hızı ile hazırlanan $MK_{.1AMP1NMP.350rpm}$ mikrokapsül yüzeyinde O 1s (~ 532 eV), C 1s (~ 285 eV), N 1s (~ 400 eV) ve Si 2s/Si 2p (~ 153 eV / ~ 102 eV) piklerini ortaya koymuştur. Genel olarak oksijen 1s orbitali ile, azot 1s orbitali ile, karbon 1s orbitaline ve silisyum ise 2p orbitalinde yapıda bulunabilmektedir.



Şekil 4.9. Mikrokapsül örneklerinin XPS ölçümleri

Çizelge 4.5. Elementlerin elektronik konfigürasyonları ve orbitallere bağlanma enerjileri (Grosvenor, Kobe & Biesinger (2004); NIST (2017))

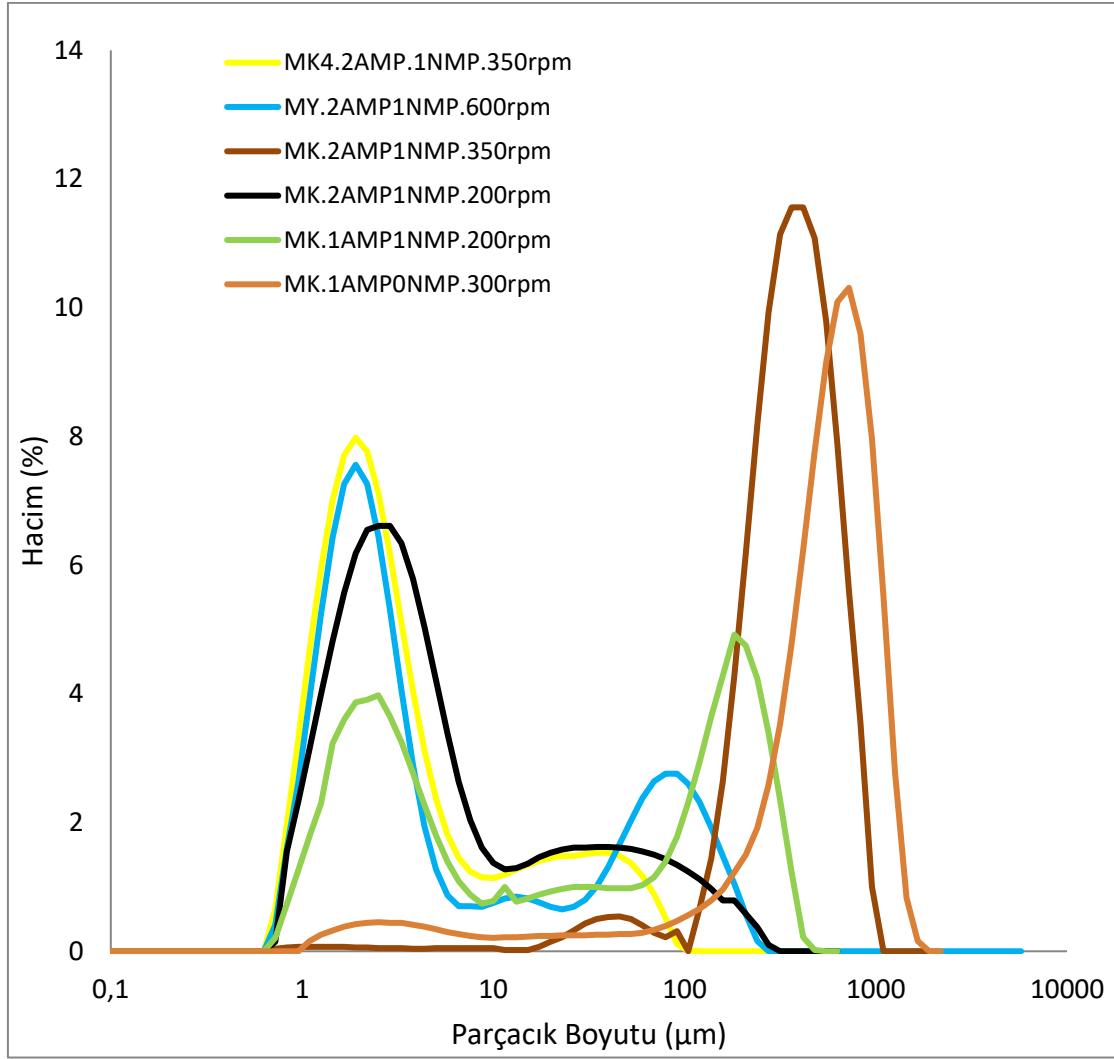
Element	Elektronik Konfigürasyon	Bağlanma Enerjisi (eV)	Orbital
Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	102	2p
		154	2s
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	531	1s
		25	2s
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	283	1s

Aynı zamanda N1s sinyali, özellikle AMP ve NMP gibi amin grubu içeren çekirdek bileşenlerinin yüzeye yakın bölgelerde etkili olduğunu göstermiştir. Bu bulgular, mikrokapsül sentezinde kullanılan çekirdek materyallerin yalnızca iç fazda değil, kabukla temas eden sınır tabakada da aktif rol oynadığını ve kabuk yapısına kısmen entegre olduğunu işaret etmektedir. Genel olarak XPS verileri, formülasyonda kullanılan bileşen oranlarının ve sentez sırasında uygulanan fiziksel koşulların, mikrokapsül yüzeyinin kimyasal yapısını ve fonksiyonel gruplarını belirleyici nitelikte olduğunu ortaya koymuştur.

4.2.4. Parçacık boyut dağılımı

AMP içeren ve NMP katkısı olmaksızın 300 rpm'de 2 uçlu mekanik karıştırıcı ucu kullanılarak hazırlanan MK.1AMP0NMP.300rpm, AMP/NMP oranı 1 olan ve 200 rpm'de sentezlenen MK.1AMP1NMP.200rpm, AMP/NMP oranı 2 olan ve 200 rpm'de hazırlanan MK.2AMP1NMP.200rpm ile aynı AMP/NMP oranında 350 rpm'de sentezlenen MK.2AMP1NMP.350rpm örneklerinin X ışını kırınım desenleri ile 4 kanatlı mekanik karıştırıcı ucu kullanılarak 350 rpm karıştırma hızında ve AMP/NMP oranı 2 olacak şekilde sentezlenen MK4.2AMP.1NMP.200rpm ve manyetik karıştırıcı kullanılarak yine aynı AMP/NMP oranında 600 rpm karıştırma hızında sentezlenen mikrokapsül örneklerine ait partikül boyut dağılımı analiz sonuçları Şekil 4.10'da verilmiştir.

Örneklerin parçacık boyutlarına ait yüzdelikleri ve ortalama parçacık boyutları incelendiğinde MK.1AMP0NMP.300rpm örneğinin %10'u 63,5 µm ve daha düşük değerlere sahip, % 50'si 400,5 µm ve daha düşük değerlere sahip, % 90' u 714,1 µm ve daha düşük değerlere sahip olarak görülmektedir. Ortalama çap 404,1 µm olarak elde edilmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Mikrokapsül örneklerinin parçacık boyut analiz grafikleri

Mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutları Çizelge 4.6. da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Mikrokapsüllerin parçacık boyutları

Mikrokapsül	d(0.10) (μm)	d(0.50) (μm)	d(0.90) (μm)	D[3,2] μm	D[4,3] μm
MY.2AMP1NMP.600rpm	1,3	2,9	91,6	2,8	25,8
MK4.2AMP1NMP.350rpm	0,8	1,7	17,5	1,6	5,4
MK.2AMP1NMP.350rpm	139,6	277,3	481,2	122,0	293,2
MK.2AMP1NMP.200rpm	1,0	2,6	32,9	2,2	10,5
MK.1AMP1NMP.200rpm	1,1	15,8	165,7	3,3	58,0
MK.1AMP0NMP.300rpm	63,5	400,5	714,1	32,3	404,1

d(0.1) = Parçacıkların %10 unun sahip olduğu parçacık çap değeri yada bu değerin altındaki çap değerlerdeki

d(0.5) = Parçacıkların %50 unun sahip olduğu parçacık çap değeri yada bu değerin altındaki çap değerlerdeki

d(0.9) = Parçacıkların %90 unun sahip olduğu parçacık çap değeri yada bu değerin altındaki çap değerlerdeki

D[3,2]= Alan baz alınarak (Sauter) hesaplanmış ortalama çap $D[a,b]=\frac{\sum n.d^a}{\sum n.d^b}$ a=3, b=2

D[4,3]= Hacim baz alınarak (De Brouckere) hesaplanmış ortalama çap $D[a,b]=\frac{\sum n.d^a}{\sum n.d^b}$ a=4, b=3

Mekanik karıştırıcı ile AMP/NMP oranı 2 olan 350 rpm’de sentezlenen MK._{2AMP1NMP.350RPM} numunesinde ortalama çap değeri $D[4,3] = 293,2 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Bu değer mikrokapsülün daha büyük partikül boyutlarına sahip olduğunu hem de hacimsel olarak geniş bir dağılım gösterdiğini ifade etmektedir. Gözlemlenen dar dağılımlı yapı, bu sentez koşullarında partikül oluşumunun daha kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir. Bu örnekte kullanılan AMP:NMP oranı 2 olan ve 350 rpm mekanik karıştırma hızı sayesinde partikül boyutları birbirine yakın olarak elde edilmiştir. Buna karşılık, aynı oranla ancak karıştırma hızı 600 rpm’ye çıkarılarak sentezlenen MY._{2AMP1NMP.600rpm} örneğinde $D[4,3] = 25,8 \mu\text{m}$ gibi çok daha küçük ortalama partikül çap değerleri elde edilmiştir.

Bu durum, yüksek karıştırma hızının mekanik stres oluşturarak bazı kapsüllerin parçalanmasına neden olduğunu göstermektedir. Ayrıca, düşük hızda (200 rpm) sentezlenen MK._{1AMP1NMP.200RPM} gibi örneklerde de çekirdek ve kabuk fazlarının mikrokapsülü oluşturacak şekilde birleşemediğini ortaya koymuştur. Genel olarak, parçacık boyutu verisi mikrokapsül sentezinde hem fiziksel karıştırma hızının hem de çekirdek-kabuk oranının parçacık büyüklüğü ve dağılımı üzerinde doğrudan etkili olduğunu göstermektedir.

4.2.5. Termal analiz

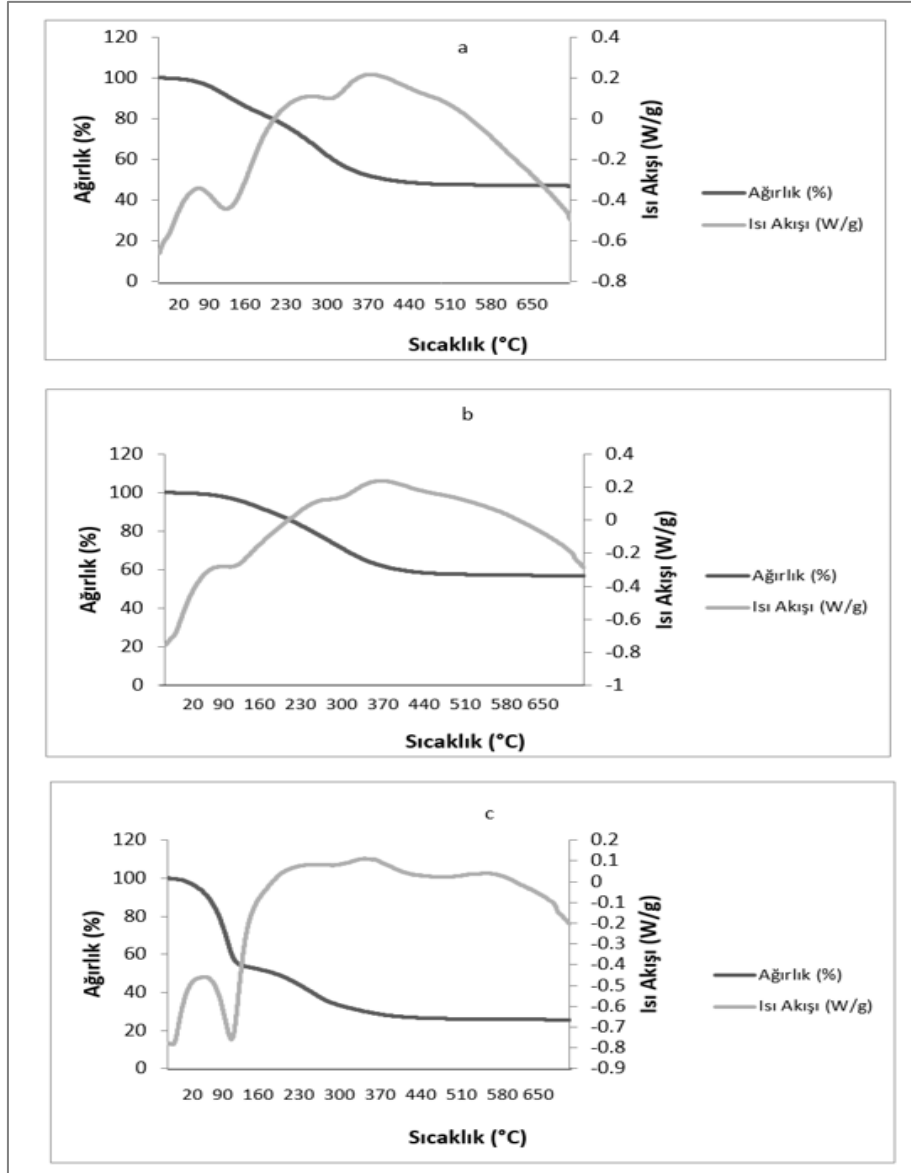
Mekanik karıştırıcı ile AMP/NMP oranı 2 olan 200 rpm’de sentezlenen MK._{2AMP1NMP.200rpm} örneği ve mekanik karıştırıcı ile AMP/NMP oranı 1 olan 200 rpm’de sentezlenen MK._{1AMP1NMP.200rpm}, ve 300 rpm’de sentezlenen MK._{1AMP0NMP.300rpm} örneğinin TGA- DC analizleri Şekil 4.11’de verilmiştir. Analiz sonuçları, mikrokapsül örneklerinin sıcaklık artışına karşı gösterdiği termal davranışları, kütle kaybı (%) ve ısı akışı (W/g) üzerinden değerlendirmeye olanak sağlamaktadır.

Mekanik karıştırıcı ile AMP/NMP oranı 2 olan 200 rpm’de sentezlenen MK._{2AMP1NMP.200rpm} örneği ve aynı karıştırma hızında AMP/NMP oranı 1 olan MK._{1AMP1NMP.200rpm} örneğinde 150 °C ye çıkıldığında sırasıyla yaklaşık % 8 ve % 3 kütle kaybı gözlenirken, sadece AMP içeren 300 rpm’de sentezlenen MK._{1AMP0NMP.300rpm} örneği için kütle kaybı yaklaşık %40 olarak görülmektedir. Çekirdeğinde sadece AMP içeren mikrokapsülün kütle kaybı diğer örneklere göre daha erken başlamış (100 °C)ve daha yüksek oranlara ulaşmıştır. NMP katkısı mikrokapsülün termal dayanımını artırmıştır.

Çapraz bağıllık, polimerik veya inorganik-organik hibrit yapıların ağ yapısında, zincirler arasında kovalent veya fiziksel bağlarla oluşan üç boyutlu bağlantıları ifade eder. Bu bağlar, malzemenin mekanik dayanımı, kimyasal stabilitesi ve özellikle termal kararlılığı üzerinde doğrudan etkilidir. Yüksek çapraz bağıllık, yapı içerisinde sıkı ve homojen bir ağ oluşumunu sağlar; bu da daha dayanıklı, çözücülere ve sıcaklığa karşı dirençli mikrokapsüllerle sonuçlanır. Buna karşılık, düşük çapraz bağlanma yapının içinde düzensizlik, gevşeklik ve zayıf mekanik özellikler oluşturabilir. Bu da ısıya karşı daha düşük dayanım anlamına gelir. Bu durum, örneğin daha az bağlı bir yapıya sahip olduğunu ve bu nedenle termal olarak daha kararsız davrandığını göstermektedir.

Mekanik karıştırıcı ile 200 rpm’de elde edilen AMP/NMP oranı 2 olan MK._{2AMP1NMP.200rpm} ve AMP /NMP oranı 1 olan MK._{1AMP1NMP.200rpm} örneklerinde 250°C’de kütle kaybı yaklaşık yaklaşık % 20-25 olarak gözlenmiştir. Sadece AMP içeren 300 rpm de sentezlenmiş MK._{1AMP0NMP.300rpm} örneğinde 150 °C sonrasında %50’ye varan kütle kaybı, muhtemelen kabuk yapısının parçalanmaya başladığını, yani polimerin (AMP katkılı yapı) termal dayanımının düşük olduğunu göstermektedir.

200 rpm’de AMP/NMP oranları 1 ve 2 olacak şekilde sentezlenmiş MK._{1AMP1NMP.200rpm} ve MK._{2AMP1NMP.200rpm} örneklerinde kademeli ve daha düşük kütle kaybı daha kararlı bir kabuk yapısına işaret ettiği düşünülebilir. İlk kayıplar büyük olasılıkla serbest su ve uçucu bileşikler, sonraki kayıplar ise kabuk bileşeninin bozunması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.11. Mikrokapsül örneklerin TGA-DC analizleri a) MK.2AMP1NMP.200rpm, b) MK.1AMP1NMP.200rpm, c) MK.1AMP0NMP.300rpm

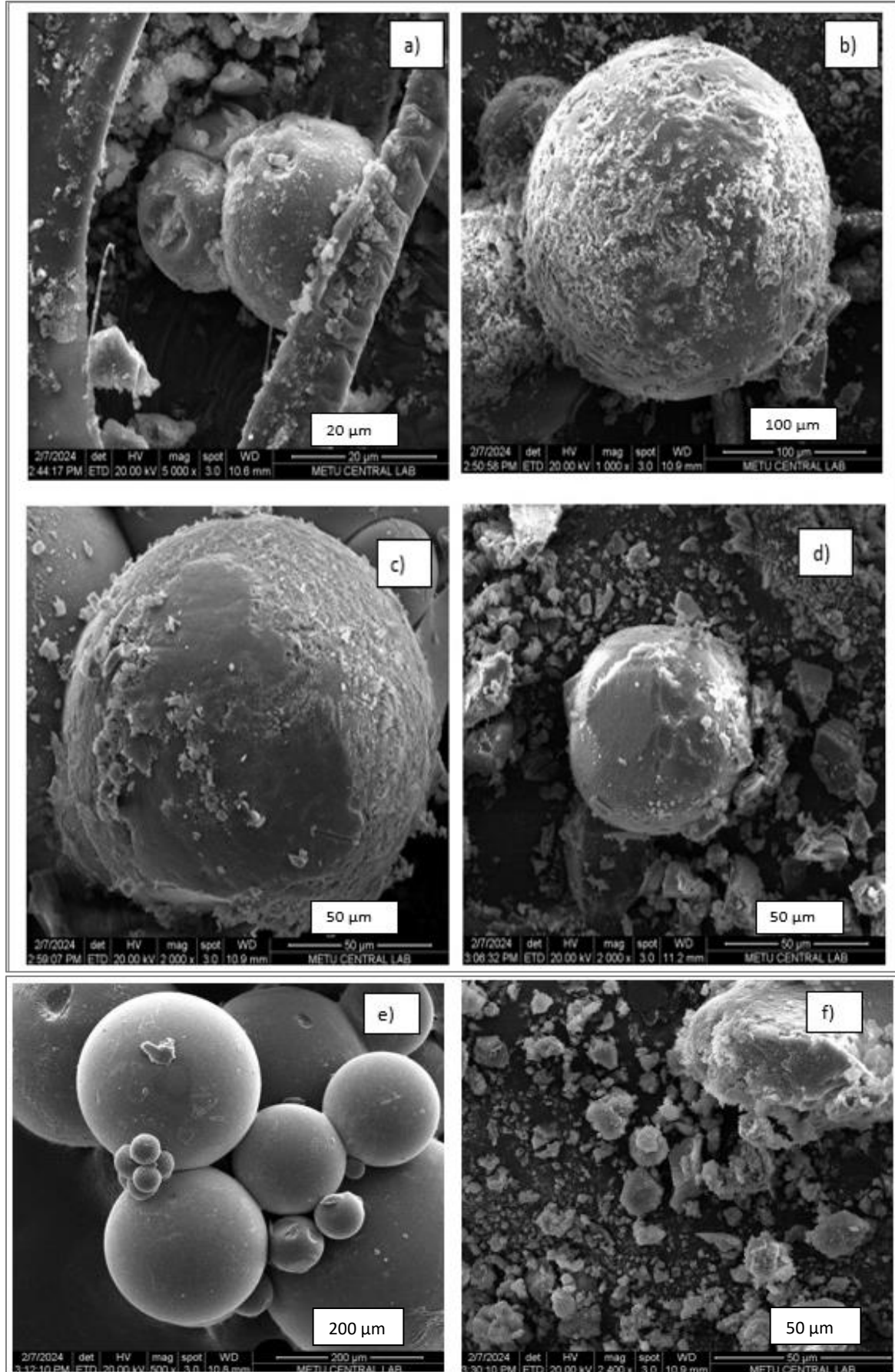
Isı akışı (W/g) eğrileri incelendiğinde, tüm mikrokapsül örneklerinde sıcaklık artışıyla birlikte hem ekzotermik hem de endotermik geçişlerin olduğu gözlemlenmiştir. Bu geçişler; öncelikle mikrokapsül yapısında bulunan fiziksel olarak tutulan suyun uzaklaşması (endotermik), organik fazın yumuşaması veya camsı geçişi (T_g), ardından kabuk yapısındaki silika ağının yeniden düzenlenmesi veya kristallenmesi (ekzotermik) ve son olarak da organik içeriklerin bozunması gibi kimyasal değişimleri yansıtmaktadır. Bu olaylar, kapsülün termal davranışını ve yapısal bütünlüğünü etkileyen önemli göstergelerdir. Özellikle MK.1AMP0NMP.300rpm numunesinde ısı akışı eğrisi daha keskin ve yüksek genlikli

değişimler sergileyerek yapının termal olarak kararsız ve ani değişimlere açık bir profile sahip olduğunu göstermektedir.

MK.2AMP1NMP.200rpm, MK.1AMP1NMP.200rpm, MK.1AMP0NMP.300rpm örneklerinde 150 °C nin üstüne çıkıldığında gözlemlenen kütle kayıpları dikkate alınarak karbondioksit tutma deneylerinin sıcaklığının 150 °C'nin altında olması gerektiğine karar verilmiştir.

4.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

Resim 4.9.'da AMP/NMP oranı 2 olan, 350 rpm karıştırma hızında 4 kanatlı, MK4.2AMP.1NMP.350rpm, 2 kanatlı mekanik karıştırıcı ucu ile sentezlenmiş MK.2AMP1NMP.350rpm örneklerin, 2 kanatlı mekanik karıştırıcı ucu ile 200 rpm karıştırma hızında sentezlenmiş MK.2AMP1NMP.200rpm manyetik karıştırıcı ile 600 rpm karıştırma hızında sentezlenmiş MY.2AMP1NMP.600rpm örneklerin, AMP/NMP oranı 1 olan 200 rpm karıştırma hızında 2 kanatlı mekanik karıştırıcı ile sentezlenmiş MK.1AMP1NMP.200rpm örneğin ve NMP içermeyen 300 rpm karıştırma hızında 2 kanatlı mekanik karıştırıcı ucu ile sentezlenmiş MK.1AMP0NMP.300rpm mikrokapsüllerin 1000, 2000, 2400, 5000 kat büyütmelede SEM görüntülerine yer verilmiştir.



Resim 4.9. Mikrokapsül örneklerin SEM görüntüleri

Mikrokapsül örneklerinin SEM görüntülerinde de görüleceği gibi (Resim 4.9. a, d ve f) kümelenme ve partikül yapışması gözlemlenmiştir. Aglomerasyon ve partikül yapışması, mikrokapsüllerin yüzeyindeki gözenekleri kapatarak örneğin yüzey alanının azalmasına sebep olmaktadır. Mekanik karıştırıcı ile AMP/NMP oranı 2 olan 350 rpm’de sentezlenen MK.2AMP1NMP.350RPM örneğinin SEM görüntüleri incelendiğinde ve partikül boyutu analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında (Çizelge 4.6) örnekler arasında en küçük genel kapsül boyutuna (5,4 μm) sahip olduğu görülmektedir. Mikrokapsüllerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında mekanik karıştırıcı ile sadece AMP içeren 300 rpm’de sentezlenen örnek MK.1AMP0NMP.300rpm 404,1 μm ile en büyük mikrokapsülleri içermektedir. Sentezi gerçekleştirilen çeşitli örneklerin partikül boyutları MY.2AMP1NMP.600rpm, MK4.2AMP1NMP.350rpm, MK.2AMP1NMP.350rpm, MK.2AMP1NMP.200rpm, MK.1AMP1NMP.200rpm ve MK.1AMP0NMP.300rpm için sırasıyla 20-110-50-50-200-50 μm olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.6.).

Kayma gerilimi, bir akışkan içinde bitişik katmanların birbirine göre hareket etmesiyle oluşan iç kuvvetlerdir ve birim alana düşen bu kuvvet, sistemin viskozitesi ve hız gradyeniyle doğru orantılıdır. Mikrokapsül sentezinde kullanılan karıştırıcılar, ortamda belirli bir kayma gerilimi oluşturarak çekirdek damlacıklarının boyutunu ve dağılımını doğrudan etkiler. Karıştırma hızının artmasıyla birlikte meydana gelen yüksek kayma gerilimi, damlacıkların daha küçük parçalara ayrılmasına neden olurken, düşük kayma gerilimi bu süreci sınırlı tutar. Bu nedenle, farklı karıştırma koşullarında elde edilen örneklerde gözlenen boyut dağılımı farklılıkları, sistemdeki kayma gerilimi seviyeleriyle doğrudan ilişkilidir. Meydana gelen kayma gerilimleri polimerizasyon süresince eşit değildir, bu sebeple boyutları farklılık gösteren mikrokapsüller sentezlenmiştir. Karıştırma hızı 200’den 600 dev/dak’ya artırıldığında mikrokapsül boyut dağılımı azalmış fakat daha yüksek aglomerasyon içeren küçük mikrokapsüller elde edildiği gözlemlenmiştir. Diğer bir yandan, karıştırma hızı düşürüldüğünde daha geniş aralığa sahip boyut dağılımı gözlemlenmiştir (Çizelge 4.6.).

AMP/NMP oranı 2 olan çekirdeğe sahip mikrokapsüllerde, NMP’nin çözeltiyi daha akışkan hale getirmesi, karıştırma sırasında çekirdek ve kabuk fazlarının daha iyi karışmasını sağlamış ve yüzeyde daha düzgün bir kabuk oluşumuna katkı sunmuştur. Bu etki, 350 rpm’de sentezlenen örneklerde açıkça gözlenmiştir. Orta düzeydeki bu karıştırma hızı, fazlar arasında dengeli bir etkileşim sağlamış ve daha homojen yapılar elde edilmesine imkân tanımıştır. Buna karşılık, 600 rpm’de sentezlenen MK.2AMP1NMP.600rpm örneğinde,

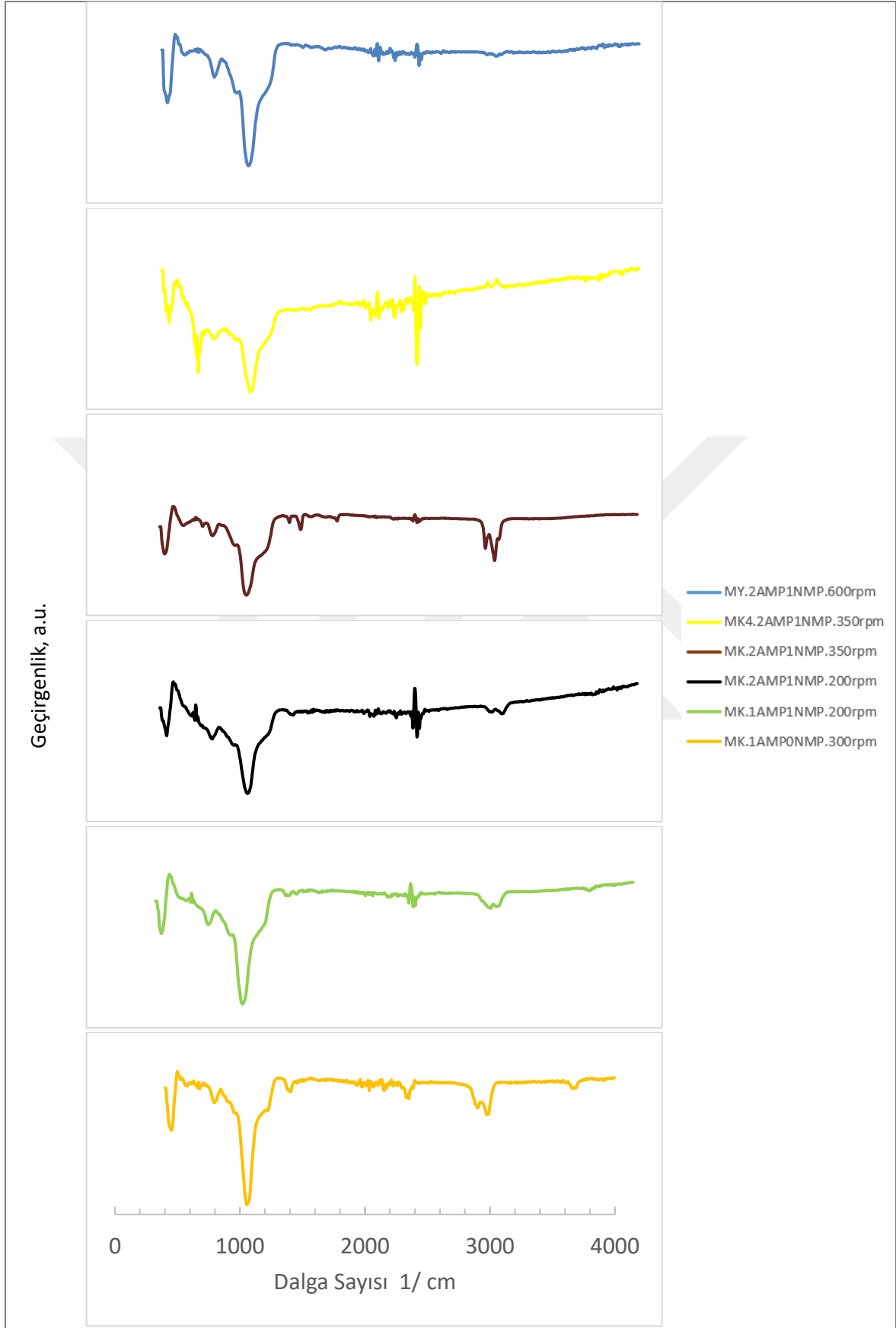
mikrokapsüllerde kırık yüzeyler ve düzensiz kenarlar görülmüştür. Bu durum, yüksek karıştırma hızının oluşturduğu kesme kuvvetlerinin, kabuk yapısının düzenli oluşmasını engellediğini ve kapsül bütünlüğünü bozduğunu göstermektedir. Kesme kuvveti, karıştırma sırasında sıvı içinde oluşan hız farkları nedeniyle damlacıkların deformasyonuna veya parçalanmasına neden olur. Aşırı karıştırma, bu kuvveti artırarak yapı üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Öte yandan, düşük hızda (200 rpm) sentezlenen MK.1AMP1NMP.200rpm örneğinde ise kapsüller daha büyük ve birleşmiş halde görülmüştür. Bu durum, düşük karıştırma hızının yetersiz enerji sağlaması nedeniyle çekirdek ve kabuk fazlarının yeterince homojen şekilde etkileşemediğini ve düzgün bir kabuk oluşumunun gerçekleşmediğini göstermektedir.

SEM görüntüleri, mikrokapsül sentezinde hem karıştırma hızının hem de çekirdek-kabuk bileşen oranlarının yüzey düzgünlüğü ve morfolojisi üzerinde belirleyici olduğunu ortaya koymaktadır.

4.2.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri

Manyetik karıştırıcı ile AMP/NMP oranı 3 olan, 600 rpm'de sentezlenen MY.2AMP1NMP.600rpm örneği, 4 kanatlı karıştırıcı uç ile AMP/NMP oranı 2 olan 350 rpm'de sentezlenen MK4.2AMP.1NMP.350rpm örneği, 2 kanatlı karıştırıcı ucu ile sentezlenen MK.2AMP1NMP.350rpm örneği, 200 rpm'de sentezlenen MK.2AMP1NMP.200rpm örneği, AMP/NMP oranı 1 olan 200 rpm'de sentezlenen MK.1AMP1NMP.200rpm örneği ve 300 rpm'de sentezlenen sadece AMP içeren MK.1AMP0NMP.300rpm mikrokapsüllerin Şekil 4.12'de 400–4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında elde edilen FTIR spektrumları sunulmuştur.

3300–3500 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen geniş bir OH gerilme bandı, 1600–1700 cm^{-1} aralığında karbonil gruplarına ait karakteristik pikler ve 1000–1100 cm^{-1} bölgesinde C–O gerilme titreşimleri, mikrokapsüllerin yapısında yer alan temel fonksiyonel grupları göstermektedir. Bu bantlar, mikrokapsüllerin kimyasal bileşimlerinin benzer olduğunu ve farklı sentez koşullarının bu temel yapıyı önemli ölçüde etkilemediğini ortaya koymuştur (Smith, 2011). FTIR spektrumlarında bu bantların tüm örneklerde benzer konum ve şiddette gözlenmesi, farklı sentez koşullarına rağmen mikrokapsüllerin temel kimyasal bileşiminde anlamlı bir değişim olmadığını göstermiştir (Smith, 2011; Coates, 2000; Stuart, 2004).

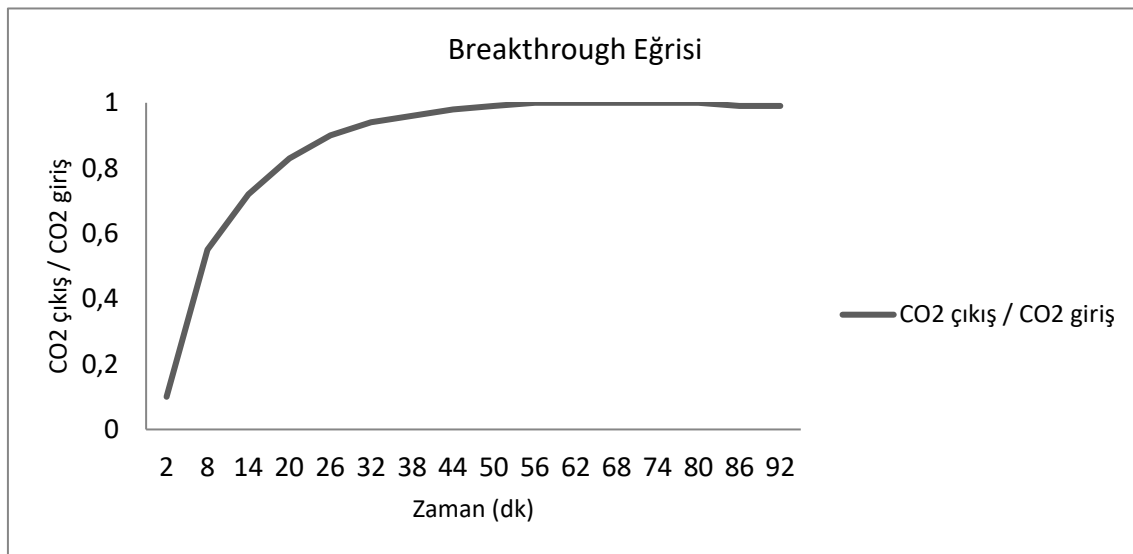


Şekil 4.12. Mikrokapsül örneklerinin 400- 4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında elde edilen FTIR spektrumları

MK.2AMP1NMP.350rpm numunesine ait FTIR spektrumunda, 1050–1100 cm^{-1} aralığında gözlemlenen kuvvetli bantlar, silika yapısına özgü Si–O–Si asimetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu bantlar, TEOS'un hidroliz ve ardından gerçekleşen kondensasyon reaksiyonları ile oluşan silika ağ yapısının FTIR'deki temel göstergelerindendir. 1630–1650 cm^{-1} bölgesinde gözlenen belirgin C=O (karbonil) ve N–H bükülme titreşimleri ise, organik fazda yer alan AMP ve NMP moleküllerinin mikrokapsül yapısı içinde korunduğuna işaret etmektedir. Bu etkileşim, çekirdek materyalin silika kabuk yapısı tarafından çevrelenerek stabil bir yapı oluşmasını desteklemektedir. Ayrıca, 3300–3500 cm^{-1} aralığında gözlemlenen geniş –OH gerilme bandı, yapıda yer alan silanol gruplarının (Si–OH) ve muhtemelen N–H...O veya O–H...O türü hidrojen bağları yapan moleküllerin varlığına işaret etmektedir. Bu hidrojen bağları, mikrokapsül yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarının varlığına ve su molekülleri gibi polar türlerin yapıya tutulmasına katkı sağlayabilir. Bu karakteristik bantların varlığı, kapsül yapısının hem inorganik (silika) hem de organik fazın sinerjik bir bütünleşmesini sağladığını göstermektedir (Smith, 2011).

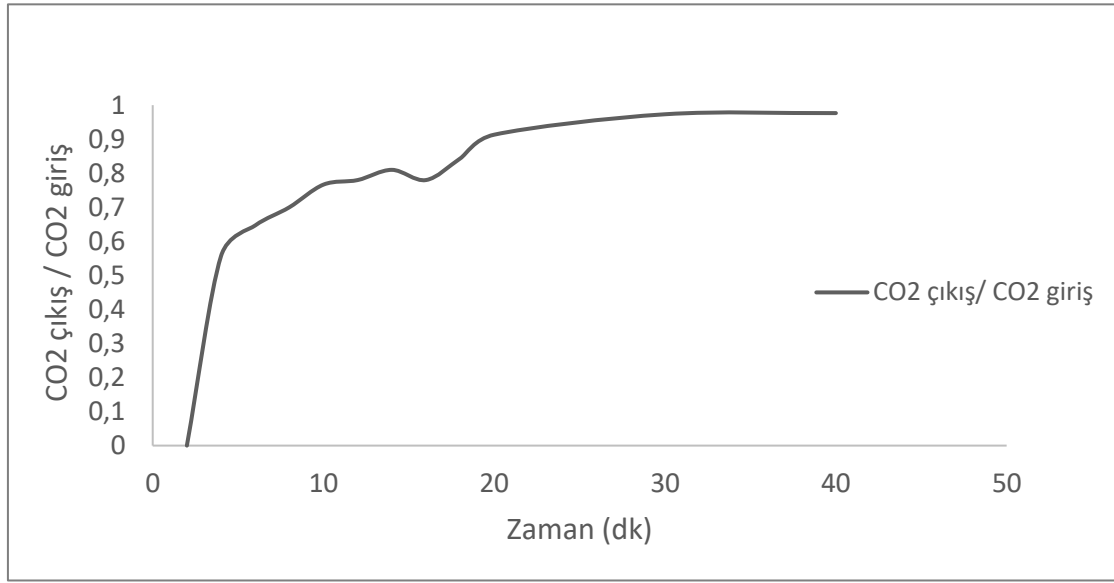
4.3. CO₂ Tutma Deneyleri

Mekanik karıştırıcı ile 300 rpm'de sadece AMP içeren MK.1AMP0NMP.300rpm örneği üzerinden 30 cm^3/dk akış hızı ile %3 CO₂-N₂ gaz karışımı 120°C sıcaklıkta geçirildiğinde elde edilen örneğe ait breakthrough eğrisi Şekil 4.13.'de verilmiştir. Eğrinin altında kalan alan hesaplanarak, örneğin CO₂ tutma kapasitesi 4,23 mmol CO₂/ g sorbent olarak belirlenmiştir.



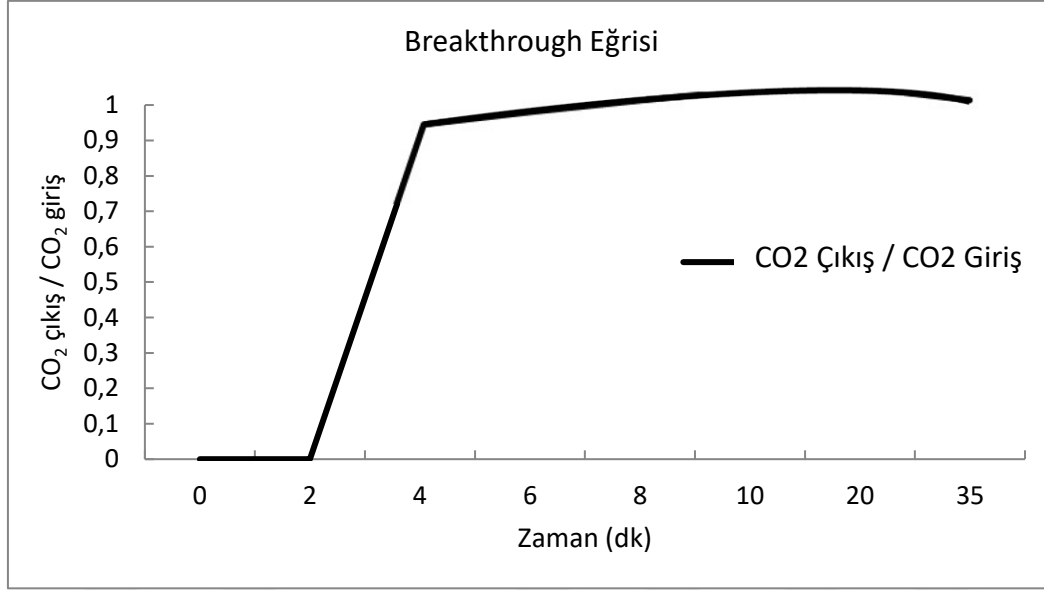
Şekil 4.13. MK.1AMP0NMP.300rpm mikrokapsülünün "breakthrough" eğrisi (%3 CO₂-N₂, 30 cm^3/dak)

%3 CO₂-N₂ gaz karışımı akış hızı 30 cm³/dk'dan 15 cm³/dk'ya düşürüldüğünde sadece AMP içeren, 300 rpm de sentezlenen aynı örnek MK._{1AMP0NMP.300rpm} için, yine 120°C sıcaklıkta CO₂ tutma deney sonucu elde edilen "breakthrough" eğrisi Şekil 4.14'de verilmiştir. Akış hızı düşürüldüğünde örneğe ait breakthrough eğrisinin şeklinin S'e benzer şekilde yayvanlaştığı gözlemlenmiştir. MK._{1AMP0NMP.300rpm} örneğinin CO₂ tutma kapasitesi akış hızı azaltıldığında daha kısa sürede 90 dakika yerine 40 dakikada yine yaklaşık 4,24 mmol CO₂ / g-sorbent olarak elde edilmiştir. Ek-3 te adsorbentin CO₂ tutma kapasite hesabı verilmiştir.



Şekil 4.14. MK._{1AMP0NMP.300rpm} mikrokapsül örneğinin "breakthrough" eğrisi (%3CO₂-N₂, 15 cm³/dak)

Şekil 4.15'de MK._{2AMP1NMP.350rpm} mikrokapsül örneğinin breakthrough eğrisine yer verilmiştir. MK._{2AMP1NMP.350rpm} mikrokapsülünün CO₂ tutma deneyi, 30 cm³/ dk. akış hızı ve %3 CO₂-N₂ gaz karışımı, 0,0600 gram numune ile 120°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.15. MK._{2AMP1NMP.350rpm} mikrokapsül örneğinin "breakthrough" eğrisi (%3CO₂-N₂, 30 cm³/dk)

Analiz sonucunda MK._{2AMP1NMP.350rpm} mikrokapsülün CO₂ tutma kapasitesi 0,20 mmol CO₂ / g-sorbent olarak belirlenmiştir.

Aksoy, 2019 tarafından gerçekleştirilen çalışmada kalsiyum oksit ve potasyum içeren CaO-K sorbent kullanılmış, %4 CO₂ içeren gaz karışımının akış hızı 30 cm³/ dk olarak ayarlanmıştır. Breakthrough analizleri sonucu kullanılan sorbentin 650 °C’de karbondioksit tutma kapasitesi, ilk döngüde 4,318 mmol/g olarak, beşinci döngüde yaklaşık 3,43 mmol/g olarak elde edilmiştir. Bu sonuçla karşılaştırıldığında tez çalışmasında sentezlenen MK._{1AMP0NMP.300RPM} mikrokapsülünün 622 m²/g BET yüzey alanı değeri ve 1,312 cm³/g BJH desorpsiyon gözenek hacmi ile CO₂ tutma kapasitesi 4,24 mmol/g olarak Aksoy, 2019 çalışma sonuçlarıyla yakın olarak elde edilmiştir.

Sidra Rama, Yan Zhang, Fidelity Tchuenbou-Magaia, Yulong Ding ve Yongliang Li tarafından gerçekleştirilen sentez çalışmamızda referans aldığımız çalışmada, TEOS ile mikrokapsüllenen 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) bazlı sorbentlerin CO₂ tutma kapasiteleri araştırılmıştır. Sentezlenen örneklerde CO₂ absorpsiyon kapasitesi 0.16–0.18 g CO₂/g aralığında ölçülürken, referans olarak kullanılan saf AMP’de bu değer 0.29 g CO₂/g olarak belirlenmiştir. Tez çalışmasında sentezlenen MK._{1AMP0NMP.300RPM} numunesi 4,24 mmol/g CO₂ tutma kapasitesi, göstermiştir. Bu değer, Sidra Rama ve arkadaşlarının TEOS ile mikrokapsüllemiş AMP bazlı sorbentlere yönelik çalışmasında bildirilen 0.16–0.18 g

CO₂/g (yaklaşık 3,6–4,0 mmol/g) aralığındaki kapasite ile uyumlu bulunmuştur. Her iki çalışmada da yüzey alanı ve gözenek yapısının CO₂ absorpsiyon kapasitesine olan etkisi açıkça ortaya konmuştur.

John J. Vericella, Sarah E. Baker, Joshua K. Stolaroff ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, sıvı karbonat bazlı çekirdeğe sahip mikrokapsüllerin CO₂ tutma performansı detaylı olarak incelenmiştir. Çalışmada doğrudan kantitatif bir CO₂ tutma kapasitesi değeri verilmemekle birlikte, mikrokapsüllerin aynı ağırlıktaki sıvı sorbentlere kıyasla yaklaşık 10 kat daha hızlı CO₂ absorpsiyonu sağladığı vurgulanmıştır. Silikon kabuk yapıları sayesinde kapsüller hem yüksek yüzey alanı hem de yapısal stabilite sunarak, tekrar kullanılabilirlik açısından endüstriyel uygulamalara uygunluk gösterdiği belirtilmiştir.

Zhang ve diğerleri (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada monoetanolamin (MEA) içeren çekirdek yapısı, TEOS türevli silika ile kaplanarak mikrokapsüller elde edilmiştir. Reaksiyon ortamı nötr pH'da ve kontrollü karıştırma altında yürütülmüştür. Mikrokapsüller yaklaşık 3.2 mmol/g CO₂ absorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. BET yüzey alanı 600–700 m²/g olarak belirlenmiştir. Düşük çaplı, düzgün morfolojili partiküller sayesinde hızlı difüzyon özellikleri gözlenmiştir.

Liu ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada; Polietilenimin (PEI) içeren mikrokapsüller, sol-jel yöntemiyle TEOS kaynaklı silika ile kaplanmıştır. Sentezde, amonyak katalizör kullanılarak yüksek çapraz bağlı bir kabuk yapısı oluşturulmuştur. Bu yapı, 4.8 mmol/g gibi yüksek bir CO₂ absorpsiyon kapasitesi sunmuş ve 20 çevrim sonunda %90'dan fazla kapasiteyi koruyabilmiştir.

Zhao ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada; fonksiyonel gruplar içeren mikrogözenekli silika kabuk yapısı, AMP içeren mikrokapsüller üzerine kaplanmıştır. Sol-jel sürecinde katalizör olarak asidik ortam tercih edilmiş, bu da gözenek boyutu dağılımını kontrol altına almıştır. CO₂ kapasitesi 3,9 mmol/g olarak belirlenmiştir.

Kim ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada; grafen oksit (GO) ile güçlendirilmiş silika kabuk yapısına sahip mikrokapsüller sentezlenmiştir. GO, kabuk formasyonunu daha kontrollü hale getirmiştir. Çekirdek faz AMP ve NMP karışımıdır. Reaksiyon pH'ı bazik ortamda tutulmuş ve 300–350 rpm civarında karıştırma hızı kullanılmıştır. Elde edilen

mikrokapsüller, 4,5 mmol/g CO₂ absorpsiyon kapasitesine ulaşmış ve aynı zamanda yüksek mekanik dayanım sergilemiştir.

Wang ve diğerleri tarafından yürütülen çalışmada; mezo-gözenekli silika destekli mikrokapsüller, amin bazlı çekirdek yapı ile sentezlenmiştir. 600–700 m²/g aralığında yüksek BET yüzey alanı sunmuş, CO₂ absorpsiyon kapasitesi 5,2 mmol/g olarak kaydedilmiştir. Sentez sırasında sabit karıştırma hızları ve kontrollü TEOS oranı, kapsül kabuğunun düzgün oluşmasını sağlamıştır. Yüksek gözenek hacmi ve dar dağılım, performansı artıran temel etkenler olmuştur. Farklı çekirdek ve kabuk materyalleri kullanılarak sentezlenen mikrokapsüllerin CO₂ tutma kapasiteleri Çizelge 4.7’de belirtilmiştir.

Çizelge 4.7. Literatürde bildirilen mikrokapsül çekirdek ve kabuk materyalleri ile CO₂ absorpsiyon kapasiteleri

No	Çekirdek Materyali	Kabuk Materyali	CO ₂ Kapasitesi (mmol/g)	Çalışma Şartları	Referans
1	AMP	TEOS kaynaklı silika	3,6–4,0	%15 CO ₂ , 1 atm, 25 °C, 100 mL/dk, 0.1 g örnek	Sidra Rama ve diğerleri, 2021
2	Karbonat bazlı sıvı	Silikon	10 kat hızlı absorpsiyon	%15 CO ₂ , 1 atm, 25 °C, hızlı kinetik karşılaştırması	Vericella ve diğerleri, 2015
3	MEA	TEOS türevli silika	3,2	Nötr pH, 25 °C, 1 atm, 100 mL/dk CO ₂	Zhang ve diğerleri, 2014
4	PEI	TEOS kaynaklı silika	4,8	%15 CO ₂ , 25 °C, 20 çevrim, 1 atm	Liu ve diğerleri, 2016
5	AMP	Fonksiyonel gözenekli silika	3,9	Asidik sol-jel ortamı, 25 °C, 100 mL/dk CO ₂	Zhao ve diğerleri, 2017
6	AMP + NMP	GO takviyeli silika	4,5	pH bazık, 300–350 rpm, %15 CO ₂	Kim ve diğerleri, 2018
7	Amin bazlı bileşik	Mezo-gözenekli silika	5,2	%15 CO ₂ , 1 atm, 25 °C, 100 mL/dk	Wang ve diğerleri, 2019
8	AMP (saf)	TEOS kaynaklı silika	0,29 g CO ₂ /g (≈6,59 mmol/g)	%100 CO ₂ , 25 °C, 1 atm, 100 mL/dk	Sidra Rama ve diğerleri, 2021
9	AMP	TEOS kaynaklı silika	4,24	15 cm ³ / dk. akış hızı , %3 CO ₂ -N ₂ , 120 °C	Bu tez çalışması

5. SONUÇ ÖNERİLER

Geçirgen, mekanik olarak sağlam, kimyasal olarak kararlı ve çevreye zarar vermeyen, karbondioksitin yakalanma maaliyetini düşüren mikrokapsüller emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Farklı karıştırma hızları, karıştırıcı tipleri ve çekirdek-bileşen oranları kullanılarak sentezlenen mikrokapsüllerin detaylı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular, mikrokapsül yüzey alanı ve gözenek yapısının sentez koşullarına duyarlı olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle NMP içeren ve 2 kanatlı mekanik karıştırıcıyla 350 rpm hızında üretilen mikrokapsüllerin, daha yüksek yüzey alanı ve daha düzenli gözenek yapısı sergilediği belirlenmiştir.

Gaz adsorpsiyon analizleri sonucunda, mikrokapsüllerde mezogözeneklerin baskın olduğu ve mikrogözeneklerin de bazı numunelerde önemli ölçüde bulunduğu gözlemlenmiştir. Azot adsorpsiyon desorpsiyon verisi BJH, HK, SF, DA ve DR analiz yöntemleri kullanılarak yapısal özelliklere ait gözenek yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımları elde edilmiştir. Gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yüzey alanı değerleri malzemenin karbondioksit gazı tutma performansında belirleyici olduğu için ilerleyen çalışmalarda, farklı çözücüler, kabuk maddeleri ve karıştırma sistemleri kullanılarak yüzey özellikleri daha kontrollü şekilde geliştirilebilir. Özellikle farklı silika kaynakları, APTES gibi alternatif kabuk bileşenlerinin kullanımı, yapı özelliklerinin iyileştirilmesine katkı sağlayabilir.

CO₂ adsorpsiyon breakthrough eğrilerinin daha net elde edilebilmesi için, deneysel koşullarda CO₂ konsantrasyonu ve toplam akış hızının düşürülmesi düşünülebilir. Ayrıca, mikrokapsül oluşumunun farklı sıcaklık koşullarında incelenmesi, süreç parametrelerinin yapısal etkilerini ortaya koymak açısından değerli olacaktır. Tüm bunlara ek olarak, sentezlenen mikrokapsüllerin termal, kimyasal ve çevresel stabiliteleri ileri düzey analiz teknikleriyle detaylandırılmalı ve uzun vadeli performansları değerlendirilmelidir. Ayrıca, CO₂ tutunumu sonrası mikrokapsüllerin yeniden kullanıma uygunluğunu değerlendirebilmek amacıyla rejenerasyon uygulamaları gerçekleştirilebilir.



KAYNAKLAR

- Aboudi, J., and Vafaezadeh, M. (2015). Amin fonksiyonelleştirilmiş silika jel üzerine yerleştirilmiş görev-özel iyonik sıvı sistemi ile etkin ve geri dönüşümlü CO₂ yakalama. *Journal of Advanced Research*, 6(4), 571–577.
- Ahmady, A., Ghaffari, A., and Rahimi, M. (2010). Improvement of CO₂ absorption performance using novel amine blends: Experimental and simulation study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2), 220–229.
- Aksoy, E. (2019). *Yüksek sıcaklıkta karbondioksit gazının uzaklaştırılması için Ca esaslı sorbentlerin geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Alvim, I. D., Da Silva, G. G., and Grosso, C. R. (2010). Gelatin/corn starch microspheres containing stigmasterol: preparation and characterization. *Food Research International*, 43(1), 5–12.
- Anal, A. K., and Singh, H. (2007). Recent advances in microencapsulation of probiotics for industrial applications and targeted delivery. *Trends in Food Science & Technology*, 18(5), 240–251.
- Bakry, A. M., Abbas, S., Ali, B., Majeed, H., Abouelwafa, M. Y., Mousa, A., and Liang, L. (2016). Microencapsulation of oils: A comprehensive review of benefits, techniques, and applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1), 143–182.
- Bali, S., Sakwa-Novak, M. A., ve Jones, C. W. (2013). Karbon dioksit yakalama için amino polimer-alümina hibrit adsorbanların oksidatif stabilitesi. *Energy & Fuels*, 27(10), 6673–6680.
- Burgess, D. J. (2005). *Injectable dispersed systems: Formulation, processing, and performance* (1st ed.). New York: CRC Press,
- Callister W.D., (1994). *Materials Science and Engineering, An Introduction* (3rd Ed.), New York: John Wiley&Sons, Inc., 42-54.
- Cavenati, S., Grande, C. A., and Rodrigues, A. E. (2006). Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(2), 408–412.
- Chanal, V., Humpage, S., and Millinger, M. (2024). Accounting for carbon capture solvent cost and energy demand in the energy system. *arXiv preprint arXiv*, 2411.09520.
- Choi, S., Drese, J. H., ve Jones, C. W. (2009). Büyük antropojenik kaynaklardan karbon dioksit yakalamada kullanılan adsorban malzemeler. *ChemSusChem*, 2(9), 796–854.
- Choudhury, N., Meghwal, M., and Das, K. (2021). Microencapsulation: An overview on concepts, methods, properties and applications in foods. *Food Frontiers*, 2(4), 426-442.

- Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra: A practical approach. In R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons Ltd. 10815–10837.
- D'Alessandro, D. M., Smit, B., ve Long, J. R. (2010). Karbon dioksit yakalama: Yeni malzemeler için beklentiler. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(35), 6058–6082.
- Dash, S. K., Samanta, A., Samanta, A. N., and Bandyopadhyay, S. S. (2024). *Absorption of carbon dioxide in piperazine activated concentrated aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solvent*. Cryogenic Engineering Centre, IIT Kharagpur, India.
- Dash, S. K., Samanta, A., Samanta, A. N., and Bandyopadhyay, S. S. (2011). Absorption of carbon dioxide in piperazine activated concentrated aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solvent. *Chemical Engineering Science*, 66(14), 3223–3233.
- Deasy, P. B. (1984). *Microencapsulation and related drug processes* (1st ed.). New York: Marcel Dekker Inc.
- Desai, K. G. H., and Park, H. J. (2005). Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, 23(7), 1361–1394.
- Fărcaș, A. C., Socaciu, C., and Dulf, F. V. (2015). Encapsulation of natural bioactive compounds. *Food and Environment Safety*, 14(2), 147–154.
- Fărcaș, A. C., Socaciu, C., Tofană, M., and Dulf, F. V. (2015). Microencapsulation of bioactive compounds from plant extracts. Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. *Food Science and Technology*, 72(1), 74–80.
- Gao, H., Zhang, S., Chen, C., and Rochelle, G. T. (2015). Pilot plant testing of aqueous piperazine for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 42(1), 707–717.
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., and Saurel, R. (2007). Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, 40(9), 1107–1121.
- Gilbert, R. G. (1995). *Emulsion polymerization: A mechanistic approach* (1st ed.). London: Academic Press.
- Gkotsis, P., Peleka, E., and Zouboulis, A. (2023). Membrane-Based Technologies for Post-Combustion CO₂ Capture from Flue Gases: Recent Progress in Commonly Employed Membrane Materials. *Membranes*, 13(12), 898.
- Gohel, M. C., and Amin, A. F. (1999). Formulation optimization of controlled release diclofenac sodium microspheres using factorial design. *Journal of Controlled Release*, 57(2), 189–196.
- Goud, K., and Park, J. (2005). Recent development in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, 23(7), 1361–1394.

- Gouin, S. (2004). Microencapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science & Technology*, 15(7–8), 330–347.
- Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., and Biesinger, M. C. (2004). Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis*, 36(12), 1564–1574.
- Hardie, S. M. L., Garnett, M. H., Fallick, A. E., Rowland, A. P., ve Ostle, N. J. (2005). İzotopik çalışmalar (^{13}C ve ^{14}C) için zeolit moleküler elek örnekleme sistemi kullanılarak karbon dioksit yakalama. *Radiocarbon*, 47(3), 441–451.
- Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Fernando, W. J. N., and Kim, J. (2012). Technologies for carbon dioxide capture: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 90(5), 501–510.
- Huang, B. (2023). Research progress of CO₂ separation technology by solvent absorption. *E3S Web of Conferences*, 385(1), 04032.
- International Energy Agency. (2020). *Energy technology perspectives 2020: Special report on carbon capture, utilisation and storage* (1st ed.). Paris: IEA Publications.
- IPCC. (2005). *Carbon dioxide capture and storage* (1st ed.). Cambridge: Cambridge University Press.
- İnternet: Global CCS Institute, (2023). The European Commission's Net-Zero Industry Act Seeks to Drive CO₂ Storage in Europe. URL: <https://www.globalccsinstitute.com/news-media/latest-news/the-european-commissions-net-zero-industry-act-seeks-to-drive-co2-storage-in-europe/> Son Erişim Tarihi: 02.06 2025.
- Jafari, S. M., He, Y., and Bhandari, B. (2008). Encapsulation of nanoparticles of d-limonene by spray drying: Role of emulsifiers and emulsifying techniques. *Drying Technology*, 26(7), 816–835.
- Jafari, S. M., He, Y., and Bhandari, B. (2008). Nano-emulsion production by sonication and microfluidization. *Food and Bioproducts Processing*, 86(4), 242–248.
- Jenkins, R., Anderson, R., and McCarthy, G. J. (1988). Selected powder diffraction data for education & training (1st ed.). *JCPDS International Centre for Diffraction Data*, Swarthmore, Pennsylvania U.S.A. 138–199.
- Jones, D. S., and Pearce, K. J. (1995). Investigation of the effects of some process variables on microencapsulation of propranolol hydrochloride by fluidized bed technique. *International Journal of Pharmaceutics*, 118(2), 199–205.
- Kang, M. K., Jeon, S. B., Lee, M. H., and Oh, K. J. (2024). *Improvement in CO₂ absorption and reduction of absorbent loss in aqueous NH₃/triethanolamine/2-amino-2-methyl-1-propanol blends* (1st ed.). Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Korea.

- Karlsson, H. K., Drabo, P., and Svensson, H. (2024). *Precipitating non-aqueous amine systems for absorption of carbon dioxide using 2-amino-2-methyl-1-propanol* (1st ed.). Department of Chemical Engineering, Lund University, Sweden.
- Karlsson, H. K., Sanku, M. G., and Svensson, H. (2020). Absorption of carbon dioxide in mixtures of N-methyl-2-pyrrolidone and 2-amino-2-methyl-1-propanol. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 95(1), 102952.
- Kim, S., Lee, H., Park, J., and Cho, J. (2020). Enhanced CO₂ absorption using graphene oxide reinforced microcapsules with AMP/NMP core and silica shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 88(1), 203–211.
- Knipe, J. M., Strong, E. B., and Peppas, N. A. (2019). Enzyme and reactive oxygen species-responsive hydrogels for drug delivery and tissue engineering. *Journal of Controlled Release*, 301(1), 125–137.
- Kothandaraman, R. (2010). *Carbon dioxide capture by chemical absorption: A solvent comparison study* (Master's thesis). Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA.
- Krishnan, S., Kshirsagar, A. C., and Singhal, R. S. (2005). The use of spray-drying technology to encapsulate flavors: A review. *Drying Technology*, 23(4), 761–771.
- Kuroki, N., Suzuki, Y., Kodama, D., Alam, C. F., and Yamada, H. (2023). Machine Learning-Boosted Design of Ionic Liquids for CO₂ Absorption and Experimental Verification. *The Journal of Physical Chemistry B*, 127(9), 1234–1245.
- Lee, D. H., Choi, W. J., Moon, S. J., Ha, S. H., Kim, I. G., and Oh, K. J. (2007). *Characteristics of absorption and regeneration of carbon dioxide in aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol/ammonia solutions* (1st ed.). Pusan National University, Korea.
- Leron, R. B., Caparanga, A. R., and Li, M. H. (2024). CO₂ solubility in ChCl-urea deep eutectic solvent: Effects of temperature and pressure. *Scientific Reports*, 14(1), 70761.
- Liu, F., Jing, G., Lv, B., and Zhou, Z. (2024). *High regeneration efficiency and low viscosity of CO₂ capture in a switchable ionic liquid activated by 2-amino-2-methyl-1-propanol* (1st ed.). College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen, China.
- Liu, Y., Liu, X., Zhao, B., Wang, M., and Zhang, Z. (2017). Sol–gel derived microencapsulated polyethylenimine for CO₂ capture: Synthesis, characterization and performance evaluation. *Separation and Purification Technology*, 178(1), 1–9.
- Loachamin, D., Casierra, J., Calva, V., Palma-Cando, A., Ávila, E. E., and Ricaurte, M. (2024). Amine-Based Solvents and Additives to Improve the CO₂ Capture Processes: A Review. *ChemEngineering*, 8(6), 129.
- Lovell, P. A., and El-Aasser, M. S. (1997). *Emulsion polymerization and emulsion polymers* (1st ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Lowell, S., and Shields, J. E. (1984). *Powder surface area and porosity* (2nd ed.). Boca Raton: Chapman and Hall.

- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., and Thommes, M. (2004). *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density* (1st ed.; Particle Technology Series, Vol. 16). Springer Science & Business Media, Berlin.
- Lu, Y., Wang, H., Yang, Y., and Chen, C. (2012). CO₂ capture by absorption with amine and ammonia solutions in a packed column. *Energy Procedia*, 14, 1199–1204.
- Madejski, P., Chmiel, K., Subramanian, N., ve Kuś, T. (2022). CO₂ yakalama yöntemleri ve teknikleri: Modern enerji teknolojilerindeki potansiyel çözümlerin ve uygulamaların incelenmesi. *Enerjiler*, 15(3), 887.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., and Desobry, S. (2006). Flavour encapsulation and controlled release – a review. *International Journal of Food Science & Technology*, 41(1), 1–21.
- Mandal, B. P., and Bandyopadhyay, S. S. (2006). *Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and monoethanolamine* (1st ed.). Department of Chemical Engineering, IIT Guwahati & IIT Kharagpur, India.
- Mohamed, A. R., Lee, K. T., and Bhatia, S. (2012). Post-combustion CO₂ capture: A review of adsorption methods. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10(1), 243–268.
- Nabavi, S. A., Wang, X., and Haghighat, F. (2016). Integration of CO₂ capture technologies in future buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62(1), 1254–1268.
- Nedović, V., Kalusevic, A., Manojlovic, V., Levic, S., and Bugarski, B. (2011). An overview of encapsulation technologies for food applications. *Procedia Food Science*, 1(1), 1806–1815.
- Özkan, G., Bilek, S. E., and Bayındırlı, A. (2020). Application of fluidized bed coating technology in functional foods. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 64(1), 102404.
- Özkan, G., ve Ersus Bilek, S. (2017). Koekstrüzyon tekniği ile yapılan aroma kapsülasyonları üzerine bir derleme. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 12(3), 33–42.
- Parveen, K., and Pakhira, S. (2023). Designing of Organic Bridging Linkers of Metal-Organic Frameworks for Enhanced Carbon Dioxide Adsorption. *arXiv preprint arXiv*, 2307.04489.
- Patel, H. A., Je, S. H., Park, J., Kim, J., and Yavuz, C. T. (2013). Unprecedented high-temperature CO₂ selectivity in N₂-phobic nanoporous covalent organic polymers. *Nature Communications*, 4(1), 1357.
- Patel, R., Kumar, P., Singh, A., and Verma, S. (2016). CO₂ adsorption capacity and surface area of microcapsules. *Journal of CO₂ Utilization*, 16(1), 78–84.

- Peyman, A., Ghasemi, M., and Tavakoli, H. (2018). Solubility of CO₂ in AMP–NMP solvent blends using a static-synthetic method: Experimental study and modeling with Deshmukh–Mather approach. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 123(1), 150–158.
- Radosz, M., Hu, X., Krutkramelis, K., and Shen, Y. (2008). Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: Toward a low-cost multifunctional carbon filter for “green” energy producers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(10), 3783–3794.
- Rama, S., Zhang, Y., Tchuembou-Magaia, F., Ding, Y., and Li, Y. (2019). Encapsulation of 2-amino-2-methyl-1-propanol with tetraethyl orthosilicate for CO₂ capture. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 13(1), 672–683.
- Ramdin, M., de Loos, T. W., and Vlugt, T. J. H. (2012). State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(24), 8149–8177.
- Rebolledo Libreros, M. E., and Trejo, A. (2004). Gas solubility of CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Fluid Phase Equilibria*, 218(2), 261–267.
- Reineccius, G. A. (2004). The spray drying of food flavors. *Drying Technology*, 22(6), 1289–1324.
- Rochelle, G. T. (2009). Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science*, 325(5948), 1652–1654.
- Rocky Mountain Coal Mining Institute. (2012). *Coal and the environment* (1st ed.). Denver: RMCMI Publications Co., 15.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., and Maurin, G. (2014). *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications* (2nd ed.). London: Academic Press.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes* (1st ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Samanta, A., and Bandyopadhyay, S. S. (2009). Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Chemical Engineering Science*, 64(6), 1185–1194.
- Seaton, N. A., Walton, J. P. R. B., and Quirke, N. (1989). A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon*, 27(6), 853–861.
- Seo, D. J., and Hong, W. H. (2024). *Effect of piperazine on the kinetics of carbon dioxide with aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol* (1st ed.). Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Korea.
- Shah, K. R., Bhalodia, R. N., and Patel, R. P. (2002). A review: fluid bed equipment. *Pharmaceutical Reviews*, 3(2), 75–82.
- Shaikh, J., Bhosale, R., and Singhal, R. S. (2014). Microencapsulation of black pepper oleoresin. *Food Chemistry*, 151(1), 213–218.

- Sheikh, A. I., Wang, J., and Kim, H. (2025). Natural silk fibroin aerogels for CO₂ adsorption: Performance under atmospheric conditions. *Journal of Environmental Management*, 348(1), 118778.
- Sheikh, M. S., Chen, Q., Guo, L., Wang, X., and Wang, B. (2025). Silk: A promising natural blend of amino acids for efficient CO₂ capture. *arXiv preprint arXiv*, 2504.01129.
- Shi, J., Zhang, T., Sun, S., and Gong, L. (2025). CO₂ adsorption mechanisms in hydrated silica nanopores: Insights from grand canonical Monte Carlo to classical and ab initio molecular dynamics. *arXiv preprint arXiv*, 2502.07251.
- Shi, L., Zhang, Y., and Li, Z. (2025). The role of hydrate silica nanoparticles on CO₂ adsorption in the presence of water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 386(1), 112547.
- Shi, S., ve Hu, Y. (2025). 2024, iklim değişikliği ve küresel karbon yakalama, kullanımı ve depolama için dönüm noktası: Yıllık ilerleme değerlendirmesi. *Energy Science & Engineering*, 13(6), 3448–3458.
- Shimekit, B., and Mukhtar, H. (2012). Natural gas treatment technologies – Significant advances and future directions for CO₂ separation. In H. A. Al-Megren (Ed.), *Advances in natural gas technology*. Rijeka: InTech, 235–270.
- Simons, K. (2010). *Karbon dioksit yakalama için membran teknolojileri*, Doktora Tezi, Twente Üniversitesi, Enschede, Hollanda.
- Singh, R. (2011). CO₂ absorption in amine solutions: Performance, rate enhancement, and corrosion mitigation strategies. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3), 405–415.
- Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (2nd ed.). New York: CRC Press.
- Songolzadeh, M., Soleimani, M., Takht Ravanchi, M., and Songolzadeh, R. (2014). Carbon dioxide separation from flue gases: A technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions. *The Scientific World Journal*, 2014(1), 828131, 1–34.
- Stolaroff, J. K., and Bourcier, W. L. (2024). *Thermodynamic assessment of microencapsulated sodium carbonate slurry for carbon capture* (1st ed.). Livermore, USA: Lawrence Livermore National Laboratory.
- Stolaroff, J. K., Ye, C., Oakdale, J. S., Baker, S. E., Smith, W. L., Nguyen, D. T., and Aines, R. D. (2016). Microencapsulation of advanced solvents for carbon capture. *Faraday Discussions*, 192(1), 271–281.
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons.
- Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., Bae, T. H., and Long, J. R. (2011). Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 724–781.

- Svensson, H., Edfeldt, J., Zejnullahu Velasco, V., Hulteberg, C., and Karlsson, H. T. (2024). *Solubility of carbon dioxide in mixtures of 2-amino-2-methyl-1-propanol and organic solvents* (1st ed.). Department of Chemical Engineering, Lund University, Sweden.
- Tzoganakis, C., Moosavi, S., and Ebrahimi, M. (2021). Silica-encapsulated polymeric CO₂ sorbents with high recyclability and structural integrity. *Journal of Materials Science*, 56(18), 10763–10776.
- Vericella, J. J., Baker, S. E., Colvin, J. T., Jacobs, B. W., Maiti, A., Glaeser, A. M., and Balsara, N. P. (2015). Membranes for CO₂ separation with high permeability and high selectivity based on crosslinked PEG and polyetheramine. *Energy & Environmental Science*, 8(10), 2940–2951.
- Vericella, J. J., Baker, S. E., Stolaroff, J. K., Duoss, E. B., Smith, W. L., Satcher, J. H., and Stadermann, M. (2015). Encapsulated liquid sorbents for carbon dioxide capture. *Nature Communications*, 6(1), 1–8.
- Vyas, S. P., and Khar, R. K. (2002). *Controlled drug delivery: Concepts and advances* (1st ed.). New Delhi: Vallabh Prakashan.
- Wang, D., Zhou, J., Wang, S., and Wang, X. (2018). A review on CO₂ capture using electrochemical methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110(1), 174–188.
- Wang, Y., Zhang, L., Yu, Q., and Feng, Y. (2016). High surface area mesoporous silica microcapsules for CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 296(1), 115–123.
- Xiao, J., Li, C. W., and Li, M. H. (1999). *Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and monoethanolamine* (1st ed.). Department of Chemical Engineering, Chung Yuan Christian University, Taiwan.
- Zhang, Y., Chen, C., and Rochelle, G. T. (2013). Oxidative degradation of monoethanolamine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(14), 5166–5173.
- Zhang, Y., Ding, Y., and Li, Y. (2014). Silica encapsulated monoethanolamine for CO₂ absorption. *Energy Procedia*, 63(1), 2289–2295.
- Zhao, L., Wei, Y., Zhang, X., and Liu, F. (2023). Functionalized mesoporous silica microcapsules for effective CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 353(1), 111506.
- Zheng, C., Tan, J., Wang, Y. J., and Luo, G. S. (2024). *CO₂ solubility in a mixture absorption system of 2-amino-2-methyl-1-propanol with ethylene glycol* (1st ed.). State Key Lab of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, China.
- Zuidam, N. J., and Nedović, V. A. (2009). *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing* (1st ed.). Berlin: Springer.
- Zuidam, N. J., and Shimoni, E. (2010). *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing* (1st ed.). Berlin: Springer.



EKLER

EK-1. X-Işını Kırınım Desenleri

Analiz için toz numunelerden bir miktar alınarak bir cam üzerindeki yarığa yönlendirilerek yerleştirilir. Bu şekilde hazırlanan numunenin üzerine monokromatik X ışını gönderilir. Toz örnek bir eksen etrafında dönerek X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansımaları sağlanır. Gelen X-ışınları örgü düzlemi ile θ açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır. Yansıma açısı (θ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \text{ (Bragg eşitliği)} \quad [E1.1]$$

şeklinde ifade edilen bir bağıntı vardır (Callister, 1994).

Burada:

λ = kullanılan x ışınının dalga boyu (Å)

d_{hkl} = örgü düzlemleri arasındaki uzaklık

θ = yansıma açısı

dır.

Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler bulunur. Bir kristaldeki her d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir ve çok sayıda d uzaklığı olduğu için, kristal örgü “ d değerler serisi” ile karakterize edilir. Si ve SiO₂ nin $d_{(hkl)}$ serileri (ASTM kartları) Çizelge E.1’de verilmektedir (Jenkins et.al., 1988).

Miller indisleri :

Altıgen yapıya sahip kristal sistemleri dışındaki diğer bütün kristal sistemlerinde, kristal düzlemleri Miller indisleri (hkl) ile belirtilmektedir. Birbirlerine paralel olan herhangi iki düzlem birbirlerine eşdeğerdir ve aynı indislere sahiptir. İndisleri (h,k ve l’yi) belirlemek için kullanılan yöntem aşağıdaki gibidir:

1. Eğer düzlem seçilmiş bir merkezden geçiyorsa, aynı birim hücre içinde uygun bir dönüştürme yardımıyla başka bir paralel düzlem oluşturulur ya da bir başka birim hücrenin kenarında yeni bir merkez belirlenir.
2. Bu noktada, kristal düzlem ya her üç eksen de keser ya da paralel olur; her eksen için düzlemsel kesme uzunlukları kafes parametreleri a , b ve c parametreleri cinsinden hesaplanabilir.
3. Bu sayıların ters bağıntı değerleri alınır. Bir eksene paralel olan düzlemler için düzlemsel kesme uzunluğu sonsuz olarak alınır ve böylece indisi sıfır olarak bulunur.
4. Bu üç sayı ortak çarpan veya bölen kullanılarak en küçük tamsayı kümesine dönüştürülür

Son olarak, bu tamsayı indisler, virgüllerle ayrılmadan, parantez içinde yan yana yazılır, yani: (hkl).

EK-1. (devam) X-Işını Kırınım Desenleri

Çizelge E.1.1. SiO₂ ASTM Kartı 11-695

SiO ₂	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Silicon Oxide Cristobalite, low, syn	4.05	100	101	1.365	3	214
	3.53	4	110	1.352	3	321
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni d-sp Cut off Int. Diffractometer I/I _{cor.} Ref. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 10 48 (1960)	3.135	11	111	1.346	<1	303
	2.841	13	102	1.333	3	105
Sys. Tetragonal S.G. P4 ₁ 2 ₁ 2 (92) a 4.971 b c 6.918 A C 1.3917 α β γ Z 4 mp Ref. Ibid.	2.485	20	200	1.299	3	313
	2.465	5	112	1.281	3	322
D _x 2.34 D _m 2.33 SS/FOM F ₃₀ = 43.9(0.020,34)	2.340	1	201	1.242	<1	400
	2.118	5	211	1.233	1	224
εα 1.484 nωβ 1.487 εγ 1.484 Sign - 2V Ref. Deer, Howie, Zussman, Rock Forming Minerals, 4 179	2.019	3	202	1.223	3	401
	1.929	5	113	1.210	3	205
Color Colorless Pattern was made at 25 C. Sample was prepared at NBS at 1700 C from silica gel. Spectroscopic analysis showed 0.01-0.1% Al, Cu; 0.001-0.01% Fe, Ti; and 0.0001-0.001% Ag, Mg, Sn. Merck Index, 8th Ed., p. 946. PSC: tP12. To replace 1-0438.	1.870	7	212	1.206	3	410
	1.757	<1	220	1.188	1	411
Ref. Ibid.	1.730	1	004	1.183	1	323
	1.690	3	203			
D _x 2.34 D _m 2.33 SS/FOM F ₃₀ = 43.9(0.020,34)	1.634	1	104			
	1.612	5	301			
εα 1.484 nωβ 1.487 εγ 1.484 Sign - 2V Ref. Deer, Howie, Zussman, Rock Forming Minerals, 4 179	1.600	3	213			
	1.571	<1	310			
Color Colorless Pattern was made at 25 C. Sample was prepared at NBS at 1700 C from silica gel. Spectroscopic analysis showed 0.01-0.1% Al, Cu; 0.001-0.01% Fe, Ti; and 0.0001-0.001% Ag, Mg, Sn. Merck Index, 8th Ed., p. 946. PSC: tP12. To replace 1-0438.	1.567	<1	222			
	1.533	3	311			
Ref. Ibid.	1.494	5	302			
	1.431	3	312			
D _x 2.34 D _m 2.33 SS/FOM F ₃₀ = 43.9(0.020,34)	1.419	3	204			
	1.398	3	223			
εα 1.484 nωβ 1.487 εγ 1.484 Sign - 2V Ref. Deer, Howie, Zussman, Rock Forming Minerals, 4 179	1.379	<1	320			

Çizelge E.1.2. SiO₂ ASTM Kartı 33-1161

SiO ₂	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Silicon Oxide Quartz, low, syn	4.257	22	100	1.1532	1	311
	3.342	100	101	1.1405	<1	204
Rad. CuKα ₁ λ 1.540598 Filter Mono. d-sp Diff. Cut off Int. Diffractometer I/I _{cor.} 3.6 Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, (1981)	2.457	8	110	1.1143	<1	303
	2.282	8	102	1.0813	2	312
Sys. Hexagonal S.G. P3 ₁ 21 (152) a 4.9133(2) b c 5.4053(4) A C 1.1001 α β γ Z 3 mp Ref. Ibid.	2.237	4	111	1.0635	<1	400
	2.127	6	200	1.0476	1	105
D _x 2.65 D _m 2.66 SS/FOM F ₃₀ = 76.6(.0126,31)	1.9792	4	201	1.0438	<1	401
	1.8179	14	112	1.0347	<1	214
εα 1.544 nωβ 1.544 εγ 1.553 Sign + 2V Ref. Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3 24 (1954)	1.8021	<1	003	1.0150	1	223
	1.6719	4	202	0.9898	1	402
Color Colorless Pattern at 25 C. Sample from the Glass Section at the National Bureau of Standards; ground single crystals of optical quality. Quartz group. Silicon used as internal standard. PSC: hP9. To replace 5-490. Plus 6 reflections to 0.9089.	1.6591	2	103	0.9873	1	313
	1.6082	<1	210	0.9783	<1	304
Ref. Ibid.	1.5418	9	211	0.9762	1	320
	1.4536	1	113	0.9636	<1	205
D _x 2.65 D _m 2.66 SS/FOM F ₃₀ = 76.6(.0126,31)	1.4189	<1	300			
	1.3820	6	212			
εα 1.544 nωβ 1.544 εγ 1.553 Sign + 2V Ref. Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3 24 (1954)	1.3752	7	203			
	1.3718	8	301			
Color Colorless Pattern at 25 C. Sample from the Glass Section at the National Bureau of Standards; ground single crystals of optical quality. Quartz group. Silicon used as internal standard. PSC: hP9. To replace 5-490. Plus 6 reflections to 0.9089.	1.2880	2	104			
	1.2558	2	302			
Ref. Ibid.	1.2285	1	220			
	1.1999	2	213			
D _x 2.65 D _m 2.66 SS/FOM F ₃₀ = 76.6(.0126,31)	1.1978	1	221			
	1.1843	3	114			
εα 1.544 nωβ 1.544 εγ 1.553 Sign + 2V Ref. Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3 24 (1954)	1.1804	3	310			

EK-2. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

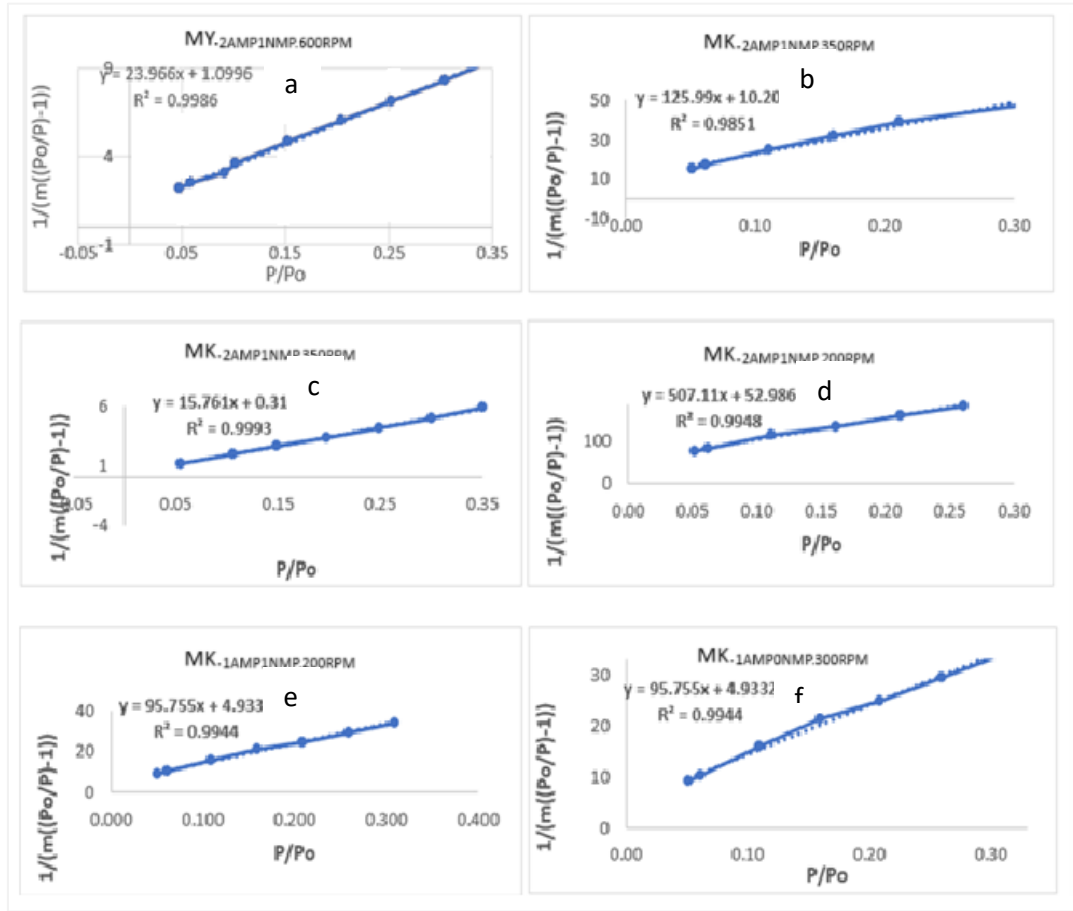
BET yüzey alan değerleri, $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,3$ basınç aralığındaki veriler kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, toplam yüzey alan, dış yüzey alan, mikro gözenek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi, V-t metodu kullanılarak değerlendirilmiştir. V-t eğrileri, karbon siyahı (de Boer) yaklaşımıyla oluşturulmuş ve eğrinin birinci ve ikinci doğrusal bölümlerinin ($0,2 \leq P/P_0 \leq 0,5$) eğiminden toplam ve dış yüzey alan değerleri hesaplanmıştır. Mikro gözenek hacmi ise kayma noktalarından belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi, P/P_0 kısmı basıncının 0,99 olduğu adsorpsiyon verisiyle elde edilmiştir.

Mezogözenek yüzey alanı ve gözenek hacmi, BJH (Barrett, Joyner, and Halenda) yöntemiyle desorpsiyon verilerinden hesaplanmıştır. Mikro gözenek çap dağılımları, HK (Horvath-Kawazoe) yöntemiyle, mezogözenek çap dağılımları ise BJH yöntemiyle analiz edilmiştir. Bu analizler, mikrokapsüllerin farklı formülasyonlarına bağlı olarak yüzey ve gözenek özelliklerini detaylı bir şekilde ortaya koymuş ve formülasyonların yapısal özellikleri arasındaki farklılıkların belirlenmesini sağlamıştır.

BET yüzey alanı ölçüm yöntemi katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Kısaca BET standart yöntemi olarak bilinen bu yöntemin fiziksel temeli, katı yüzey üzerinde gaz adsorbsiyonudur. Modifiye edilmiş BET eşitliğinden faydalanılarak yüzey alan belirlenir. Brunauer, Emmett ve Teller'in geliştirdiği izoterm çok tabakalı tutunma için BET eşitliği olarak bilinir. Spesifik yüzey alanını belirleyebilmek için, numunenin ağırlığının, kısmi

basıncın ve $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığındaki çeşitli kısmi basınçlarda numune üzerinde adsorbe olmuş gazın ağırlığının, bilinmesi gerekmektedir.

EK-2. (devam) Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi



Şekil E.2.1. Mikrokapsül numunelerine ait $1/(m((P_o/P)-1))-(P/P_o)$ grafikleri
a)MY.2AMP1NMP.600RPM, b) MK.2AMP1NMP.350RPM, c) MK.2AMP1NMP.350RPM,
d)MK.2AMP1NMP.200RPM, e) MK.1AMP1NMP.200RPM, f) MK.1AMP1NMP.300RPM

BJH (Barrett-Joyner-Halenda) Metodu

Ortalama gözenek çapının belirlenmesi

Mezogözenek boyut dağılımının belirlenmesinde desorpsiyon izotermi Barrett, Joyner, and Halenda (BJH) yaklaşımı uygulanmıştır. Kelvin denklemi adsorplanan gazın buhar basıncı azalması ile adsorplanan gaz ile doldurulmuş olan kanal yarıçapı arasındaki bağıntı ile ilgilidir.

EK-2. (devam) Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma V_m \cos \theta}{RT r_k} \quad (E.2.1)$$

P= gözenek içinde adsorblanan gaz ile denge halindeki doymuş buhar basıncı

Po= adsorplanan gazın doymuş buhar basıncı

R= gaz sabiti, 8,314x107 erg/(°C mol)

rk= kanal ya da gözenğin Kelvin yarıçapı

T= sıvı azot sıcaklığı, (77 K)

Vm= sıvı azotun molar hacmi, 34,7 cm³

γ= kaynama noktasındaki yüzey gerilimi; 8,85 erg/cm³, -195,8°C

θ = azotun değme açısı, genellikle 0° olarak alınır, cos°0=1

Kelvin denklemi Kelvin yarıçapını verecek şekilde düzenlenirse; rk=4,146(Å)/(log(Po/P))

(Azot için) rk kısmi basınçtaki P/Po yoğunlaşmanın olduğu kanal yarıçapını göstermektedir.

Bu yarıçap gerçek gözenek yarıçapı değildir çünkü gözenekte yoğunlaşma olmadan önce gözenek duvarlarında adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

Gözenek yarıçapı

rp; rp=rk + t

rp= gerçek gözenek yarı çapı, Å

rk = Kelvin yarıçapı, Å

t= adsorplanmış tabaka kalınlığı Adsorplanmış tabaka kalınlığı (t degerleri) “de Boer” denklemi kullanılarak hesaplanabilir.

$$t = \left[\frac{13,99}{\log \left(\frac{P}{P_0} \right) + 0,034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (E.2.2)$$

BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodu kullanılarak, sıvı azot kalınlığı (t) Bore yaklaşımı (Eş. 3.2.3) ve Kelvin yarıçapı (Eş. 3.2.3.1) ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar, 0,05 < P/P0 < 0,96 aralığında yapılmıştır (Lowell ve diğerleri, 2012: 145-148). Bu yöntemle, desorpsiyon

EK-2. (devam) Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

süresince, buharlaşma başladığında gözenek duvarında adsorplanmış bir tabaka bulunduğu göz önünde bulundurularak, gerçek gözenek yarıçapı hesaplanmaktadır. EK-1. (devam) Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

t-PLOT Yöntemi

t-plot yöntemi, mikro ve mezo gözeneklerin bile birlikte bulunduğu katıların mikro gözenek kapasitesini (hacmini) belirlemek için kullanılabilecek yöntemlerden birisidir. Adsorpsiyon olayı, öncelikle mikro gözeneklerin dolduğu, sonrasında ise daha yüksek relatif basınçlarda mezo gözeneklerin dolmaya başladığı bir olaydır. Böylece tip I ve IV izotermi elde edilir.

t-plot eğrisi, her bir relatif basınç değerine karşılık gelen t istatistiksel kalınlık değerine karşılık, bu relatif basınçtaki adsorplanan gaz miktarının (cm^3) grafik gösterimidir. t-plot yönteminde minimum ve maksimum t kalınlık değerlerinin seçilerek gerekli analizin yapılması, elde edilen sonucun güvenilirliği bakımından oldukça önemlidir. T istatistiksel kalınlık de Boer, Halsey, Harkins ve Jura gibi yöntemlerden birisi kullanılarak hesaplanabilmektedir

t-Metot ile Mikrogözenek Hacim Hesaplamaları

Gözeneklerde tutulan gaz azot hacmini, gözeneklerde bulunan sıvı azot hacmine dönüştürmek için,

P_a = ortam basıncı

R =gaz sabiti; $82,1 \text{ ml atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T = ortam sıcaklığı, K

V_m = sıvı adsorbatın molar hacmi; azot için $34,7 \text{ cm}^3$

$V_{\text{sıvı}}$ = numunenin bütün yüzey alanı içindeki gözeneklerin içindeki hacimdir

$$V_{\text{sıvı}} = \{\text{gözenek hacmi}\} = nV_m = \left(\frac{P_a V_{\text{ads}}}{RT}\right) \cdot V_m \quad (\text{E.2.3})$$

EK-2. (devam) Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

V-t metodu, mikro ve mezo gözeneklerin birlikte bulunduğu katıların mikro gözenek kapasitesini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon olayı, öncelikle mikro gözeneklerin dolması ve ardından daha yüksek relatif basınçlarda mezo gözeneklerin dolması şeklinde gerçekleşir. Bu süreç sonucunda Tip I ve IV izotermi elde edilir.

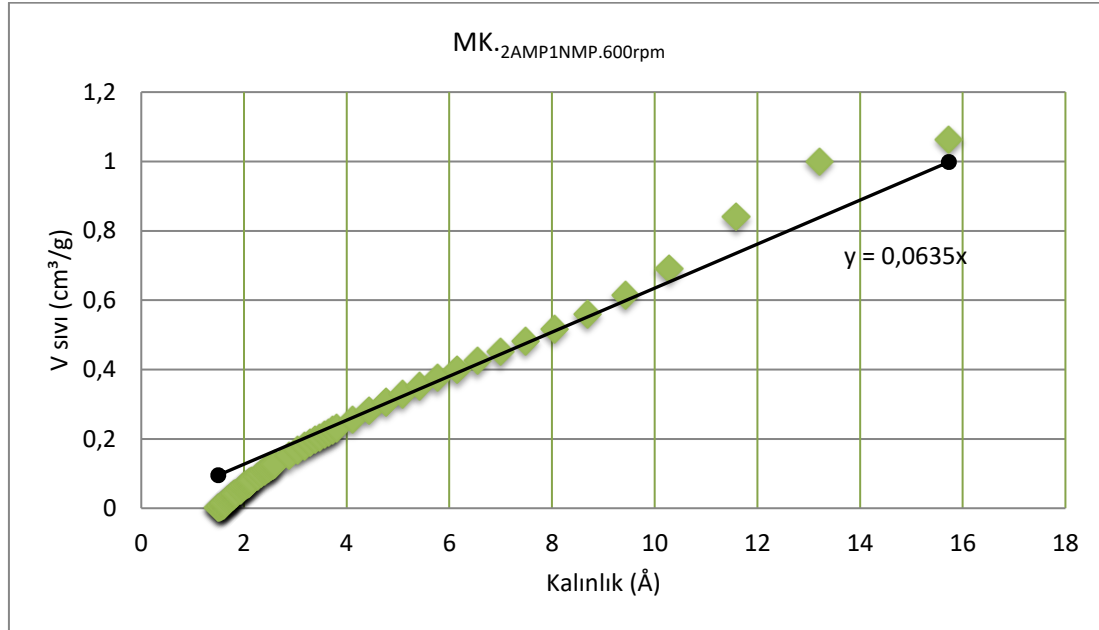
t-plot eğrisi, her bir relatif basınç değerine karşılık gelen t istatistiksel kalınlık değerine karşılık, bu relatif basınçtaki adsorplanan gaz miktarının (cm^3/g) grafiksel gösterimidir. Bu yöntemde, minimum ve maksimum t kalınlık değerlerinin seçilerek gerekli analizlerin yapılması, elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından oldukça önemlidir. T istatistiksel kalınlık, de Boer, Halsey, Harkins ve Jura gibi yöntemlerden biri kullanılarak hesaplanabilir.

1. Adsorblanan miktara karşılık indirgenmiş basıncın denge verisi kullanılarak kalınlık oluşturulur. Çizilen V-t grafiğinden mikro gözenek hacim hesaplamaları için de Boer denkleminin (azot adsorbsiyon izotermine şekil olarak benzediği için) uygun olduğuna karar verilmiştir.

2. Grafikte genellikle iki farklı lineer bölge vardır. İki doğrusal çizgi bu iki bölgeye çizilebilir. Orijinden geçen ilk doğrusal çizginin eğimi, toplam yüzey alan (spesifik yüzey alan) hesaplamak için kullanılır. İkinci doğrusal çizginin eğimiyle de dış yüzey alanı hesaplanır. İkinci doğrunun y eksenini kestiği nokta mikrogözenek hacmini verir.

MY.2AMP1NMP.600RPM mikrokapsül numunesine ait t-Method (de Boer) grafiği aşağıda verilmiştir.

EK-2. (devam) Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi



Şekil E.2.2. MK.2AMP1NMP.600RPM mikrokapsül numunesine ait t-metod (de Boer) grafiği

HK yöntemi, karbon esaslı mikrogözenekli yapıların boyut karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan teorik modellere dayanmaktadır. Bu yöntemde, adsorplanan gaz moleküllerinin gözenek duvarları ile olan potansiyel etkileşimleri temel alınarak gözenek boyutu hesaplanır. Özellikle 2 nm'nin altındaki mikrogözenekleri analiz etmek için yüksek hassasiyet sunar. Bu çalışmada HK yöntemi, sentezlenen mikrokapsüllerin gözenek yapısını yorumlamak amacıyla kullanılmıştır.

HK Temel Denklemi:

$$r = [A / (R * T * \ln(P_0 / P))]^{(1/n)}$$

Değişkenler:

- r: Gözenek yarıçapı (nm)
- A: Adsorbat-duvar etkileşim parametresi
- R: Gaz sabiti (8,314 J/mol·K)
- T: Mutlak sıcaklık (K)
- P₀: Doygunluk buhar basıncı
- P: Uygulanan basınç
- n: Geometrik faktör (silindirik gözenekler için genellikle 2)

EK-2. (devam) Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

Dubinin–Astakhov modeli, adsorpsiyon izotermlerinin mikrogözenekli yapılar üzerindeki etkilerini yorumlamak için geliştirilmiştir. Dubinin–Radushkevich modelinin genelleştirilmiş versiyonu olan DA modeli, gözeneklerin hacimsel ve dağılımsal özelliklerini belirlemede daha esnektir. Bu çalışmada mikrogözenek hacmi ve adsorpsiyon potansiyeli arasındaki ilişkiyi modellemek amacıyla kullanılmıştır.

DA Temel Denklemi:

$$W = W_0 \cdot \exp [- (\{A\} \{E\})^n]$$

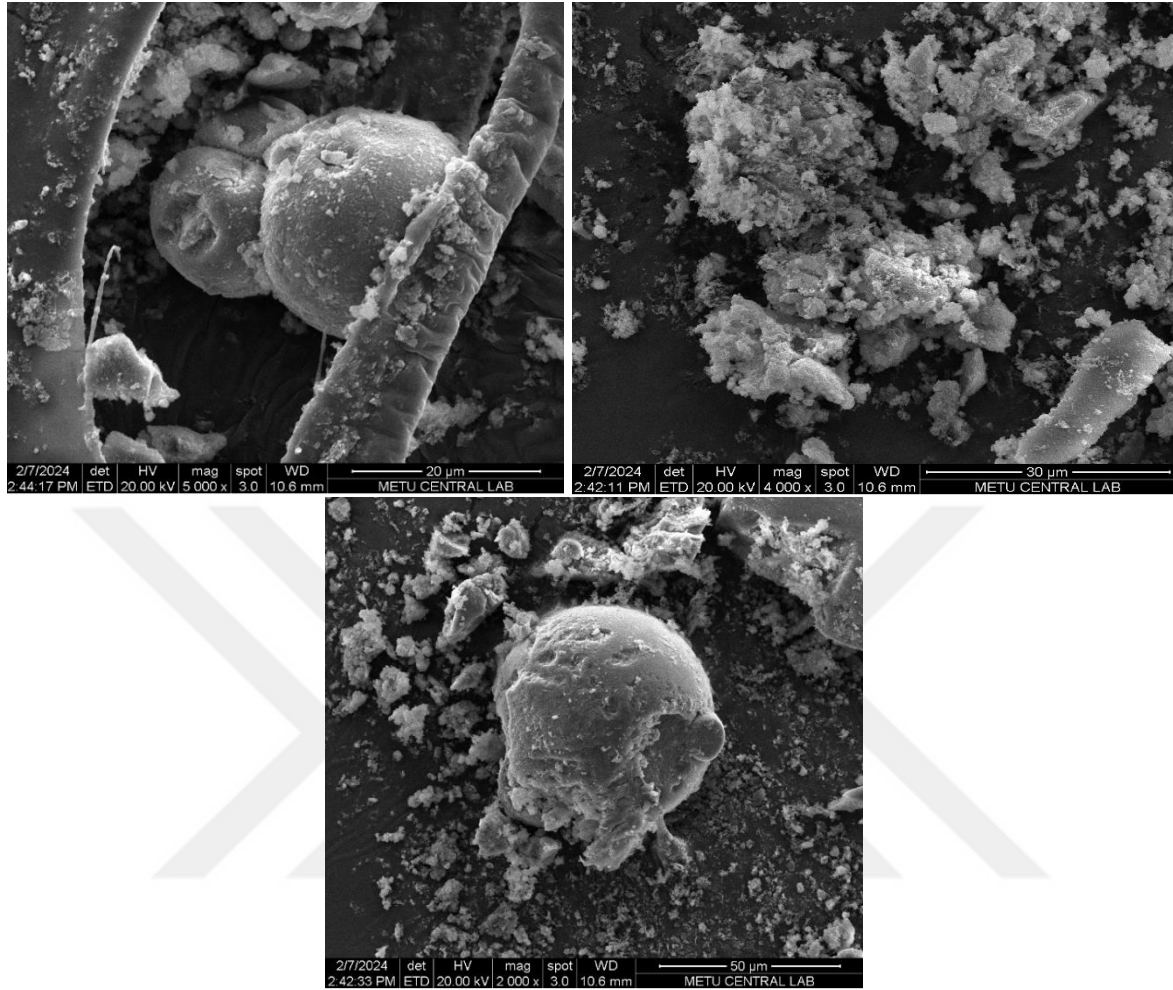
- W : Belirli bir basınçta adsorplanan hacim (cm³/g)
- W_0 : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
- $A = RT \ln (\{P_0\} / \{P\})$: Adsorpsiyon potansiyeli
- E : Karakteristik enerji
- n : Empirik sabit (gözenek yapısına bağlı)

DR modeli, fiziksel adsorpsiyon süreçlerinde gözenekli malzemenin enerji karakterizasyonunu sağlayan klasik modellerden biridir. Karbondioksit gibi küçük moleküllerin enerjiye bağlı olarak mikrogözenek yapılarında tutulma davranışını açıklamak için kullanılır. Bu çalışmada, sentezlenen mikrokapsüllerin adsorpsiyon enerjisi profilleri DR modeli üzerinden analiz edilmiştir.

$$W = W_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{\{A\}}{\{E\}} \right)^2 \right]$$

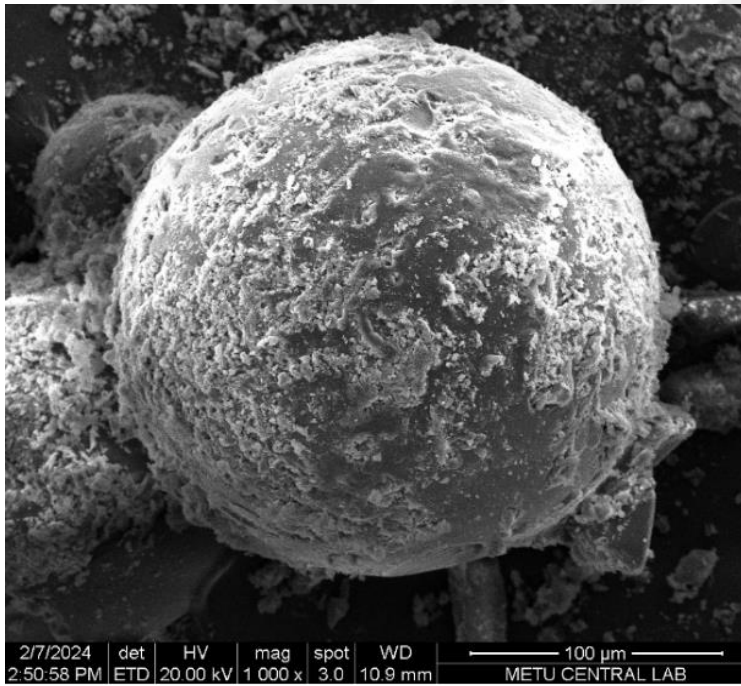
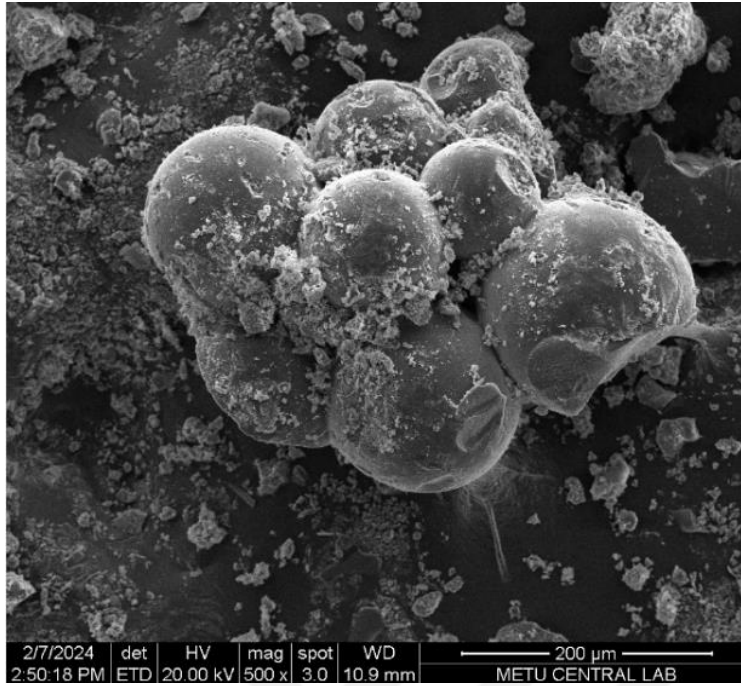
- W : Adsorplanan hacim
- W_0 : Maksimum adsorpsiyon hacmi
- A : Adsorpsiyon potansiyeli
- E : Adsorpsiyon enerjisi
- n : Sabit olarak 2 alınır

EK-3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleme Analizleri



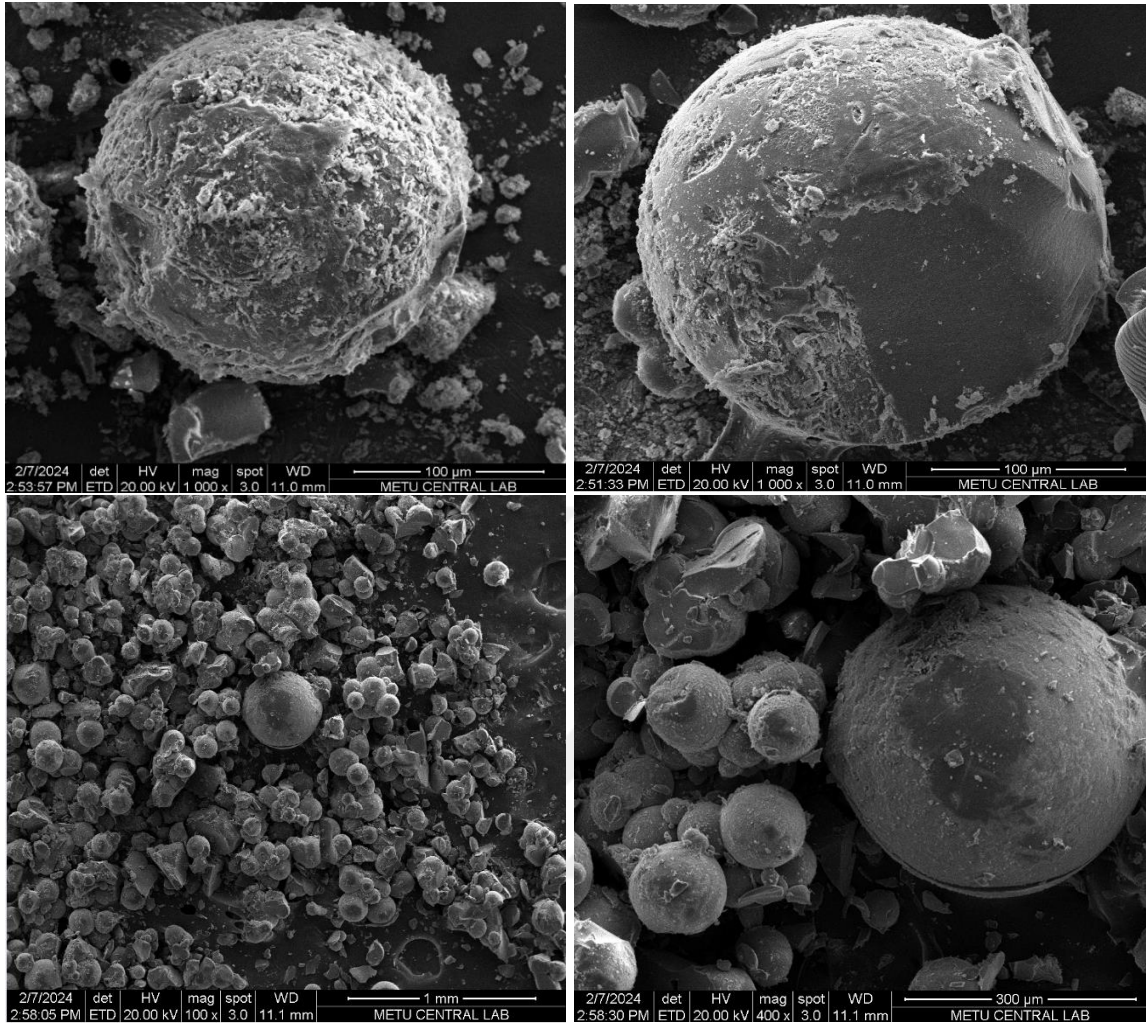
Şekil E.3.1. MK-2AMP1NMP.350rpm örneğinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

EK-3. (devam) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleme Analizleri



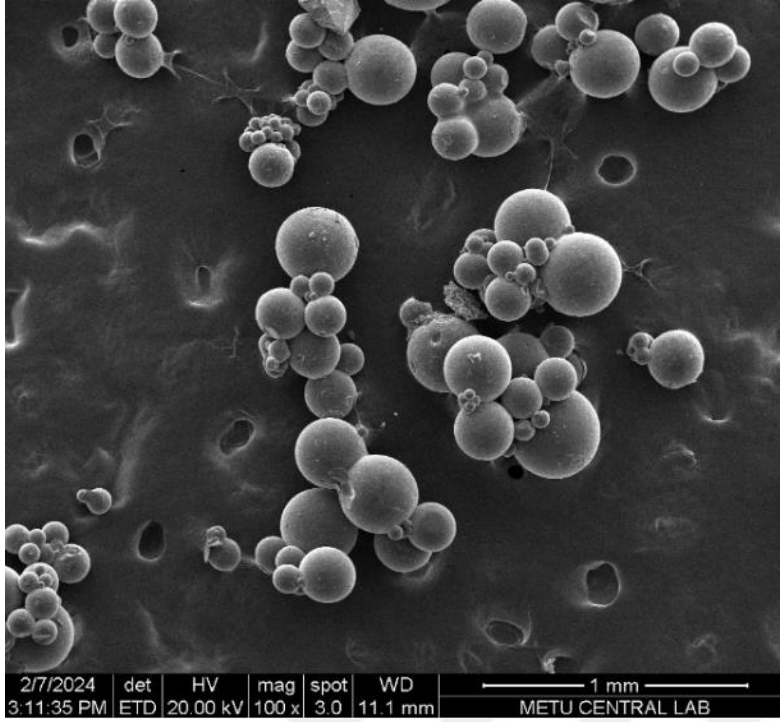
Şekil E.3.1. (devam) MK-2AMP1NMP.350rpm örneğinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

EK-3. (devam) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleme Analizleri



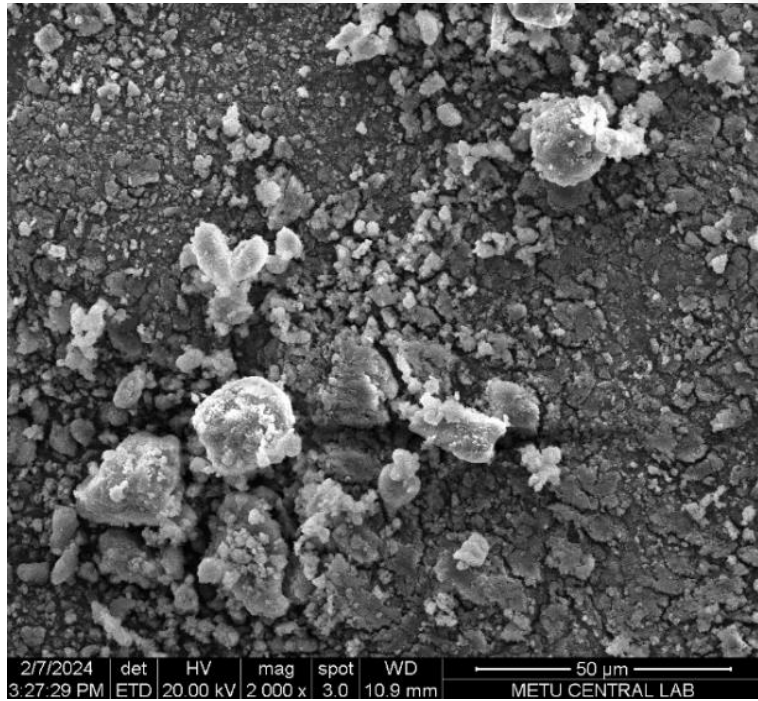
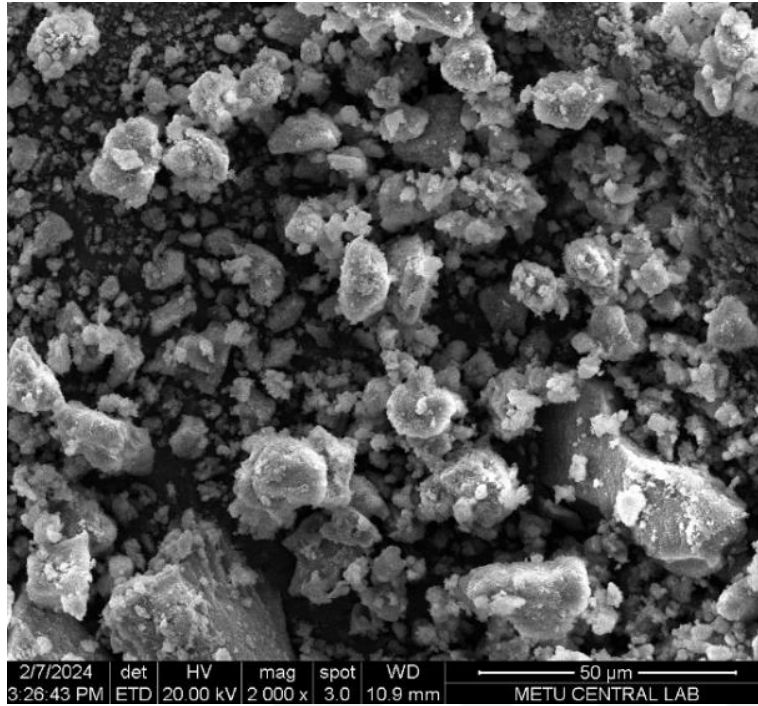
Şekil E.3.2. MK.2AMPINMP.350rpm örneğinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri

EK-3. (devam) Taramalı Elektron Mikroskobu (EML-SEM) Görüntüleme Analizleri



Şekil E.3.3. MK-2AMP1NMP.200rpm örneğinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

EK-3. (devam) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleme Analizleri



Şekil E.3.4. MK-1AMP0NMP.300rpm örneğinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri

EK-4. "Breakthrough" Eğrisi Kullanılarak Sorbentin CO₂ Tutma Kapasitesinin Hesaplanması

"Breakthrough" eğrisi çıkış konsantrasyonunun zamanla değişimi olarak ifade edilmektedir. Şekil1.1'de tipik bir "breakthrough" eğrisi verilmiştir. Eğri altında kalan alan tutulamayan CO₂ miktarını vermektedir. Toplam alandan eğrinin altında kalan alan çıkartıldığında sorbent tarafından tutulan CO₂ miktarı bulunmaktadır.

MK.1AMP0NMP.300RPM mikrokapsülü için CO₂ Tutma Kapasitesinin Hesaplanması;

Toplam Konsantrasyon

$$CT = P / (R \times T) = 1,36185 \text{ atm} / (0,082 \times 423) = 0,0422 \text{ mol/L} = 4,22 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

CO₂ Giriş Konsantrasyonu (%3'lük karışım için)

$$C_{\text{CO}_2, \text{giriş}} = CT \times 0,03 = 4,22 \times 10^{-5} \times 0,03 = 12,66 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

Reaktöre Giren Toplam CO₂ Miktarı

Akış hızı: 15 cm³/dk, Süre: 40 dk

$$n_{\text{in}} = 15 \times 40 \times 12,66 \times 10^{-7} = 7,605 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,761 \text{ mmol}$$

Breakthrough Eğrisi ve Eğri Altında Kalan Alan

Breakthrough eğrisine göre eğri altı alan oranı: 0,686

Tutulamayan CO₂ Miktarı

$$n_{\text{out}} = 0,761 \times 0,686 = 0,522 \text{ mmol}$$

Tutulan CO₂ Miktarı

$$n_{\text{tutulan}} = 0,761 - 0,522 = 0,239 \text{ mmol}$$

Sorbent Başına CO₂ Tutma Kapasitesi

Sorbent miktarı: 0,0565 g

$$q = 0,239 / 0,0565 = 4,23 \text{ mmol CO}_2 / \text{g-sorbent}$$



Gazili olmak ayrıcalıktır