

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

*AZURE A'NIN ATIK SİGARA İZMARİTİNDEN ÜRETİLEN Fe_3O_4
YÜKLÜ AKTİF KARBON ÜZERİNE ADSORPSİYONU*

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ABDULKADİR BAŞBUĞ

KİMYA ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Mahmut TOPRAK

BİNGÖL 2023

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZURE A'NIN ATIK SİGARA İZMARİTİNDEN ÜRETİLEN Fe₃O₄ YÜKLÜ
AKTİF KARBON ÜZERİNE ADSORPSİYONU**

Prof. Dr. Mahmut TOPRAK danışmanlığında, Abdulkadir BAŞBUĞ tarafından hazırlanan bu çalışma 14/08/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr, Ramazan SOLMAZ *İmza* :
Üye : Prof. Dr. Mahmut TOPRAK *İmza* :
Üye : Doç. Dr. Ebru BOZKURT *İmza* :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun/...../..... tarih ve/.....
nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Zafer ŞİAR
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Tez süreci boyunca yaptığım çalışmaların her aşamasında, teorik konularda ve laboratuvar deney aşamalarında tıkanırdım adımlarda engin bilgi ve birikimlerini, deneyimlerini aynı zamanda manevi desteğini her zaman esirgemeyen, moral ve motivasyon kaynağı olan, büyük bir özveriyle tez çalışmam süresince beni her zaman doğru yönlendiren, tez çalışmalarımı bitirebilmem için gerekli desteğini sağlayan, bilgi birikimini ve yardımlarını esirgemeyen, değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mahmut TOPRAK'a en içten duygularıyla teşekkür ederim. Yüksek lisans programı kapsamında ders aldığım hocalarıma sağladıkları katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca bende büyük emekleri olan, benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve dualarını esirgemeyen anne ve babama, hayatımın her anında desteğini düşünmeden sunan kardeşim Hilal'e, tezin hazırlanması süresince Yüksek lisans yol arkadaşım Ali YAMAN'a, tecrübe ve kararlılığıyla bize yol gösteren Yeşim AYDIN DURSUN'a ve her pes ettiğimde devam etmem için beni motive eden her türlü şartta yanımda olan eşim Süheyla DÖNER BAŞBUĞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Abdulkadir BAŞBUĞ

Bingöl, 2023

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Aktif Karbon	3
1.1.1. Aktif Karbonların Sınıflandırılması	5
1.1.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	5
1.1.3. Aktif Karbon Üretiminde Sigara İzmaritinin Kullanılması	6
1.2. Aktif Karbon Üretimi	6
1.2.1. Fiziksel (ısı) Aktivasyon	6
1.2.2. Kimyasal Aktivasyon	7
1.3. Boyar Maddeler	7
1.3.1. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerindeki Etkisi	8
1.3.2. Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtma Yöntemleri	8
1.3.3. Fiziksel Arıtma Yöntemleri	8
1.3.4. Kimyasal Arıtma Yöntemleri	9
1.3.5. Biyolojik Arıtma Yöntemleri	9
1.4. Adsorpsiyon	9
1.4.1. Adsorpsiyon Türleri	10
1.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler	10
1.4.3. Adsorban Yüzey Alanı	10
1.4.4. Adsorbatın Çözünürlüğü ve Molekül Yapısı	11
1.4.5. Sıcaklık	11
1.4.6. pH	11
1.4.7. Başlangıç Adsorbat ve Adsorban Miktarı	11
1.4.8. Temas Süresi ve Karıştırma Hızı	12

1.5.	Adsorpsiyon İzotermi	12
1.5.1.	Freundlich İzotermi	13
1.5.2.	Langmuir İzotermi	13
1.5.3.	Adsorpsiyon Kinetiği	13
1.5.4.	Adsorpsiyon Termodinamiği	13
2.	KAYNAK ÖZETLERİ	15
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1.	Deneyde Kullanılan Kimyasallar	18
3.2.	Deneyde Kullanılan Cihazlar	18
3.2.1.	Etüv (Binder Gmbh Im Mittleren Ösch 5 78532 Tuttlingen)	18
3.2.2.	Manyetik Karıştırıcı	18
3.2.3.	Spektrofotometre	18
3.2.4.	pH Metre	19
3.2.5.	Brunauer- Emmet -Teller (BET)	19
3.2.6.	FTIR Analizi	19
3.2.7.	Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM)	19
3.2.8.	Silindirik Fırın (STF 12/50/300 Model Protherm Furnaces)	19
3.3.	Yöntem	19
3.3.1.	Manyetik Aktif Karbonun Hazırlanması	19
3.3.2.	Adsorpsiyona Başlangıç Adsorbat Derişiminin Etkisi	20
3.3.3.	Adsorpsiyona pH'ın Etkisi	20
3.3.4.	Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi	20
3.3.5.	Desorpsiyon	20
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	22
4.1.	Çözelti Ortamındaki AA'nın Miktarının Belirlenmesi	22
4.2.	Adsorpsiyon İçin Optimum Şartlar	23
4.3.	Adsorpsiyon İzotermi	26
4.4.	Adsorpsiyon Kinetiği	29
4.5.	Adsorpsiyon Termodinamiği	32
4.6.	Desorpsiyon	34
4.7.	S-MAK Karakterizasyonu	34
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	38

KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	44



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ΔH_0	: Entalpi değişimi (J/mol)
A	: Absorbans dalga boyu (nm)
q_e	: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
C	: Adsorban ile adsorbat arasındaki tabakanın sınır kalınlığı
C_0	: Başlangıç madde deriřimi (mg/L)
C_{ads}	: Adsorplanan boyar madden deriřimi (mg/L)
C_e	: Denge deriřimi (mg/L)
KL	: Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)
K_f	: Freundlich adsorpsiyon sabiti (L/g)
K_{id}	: Partikül içi difüzyon hız sabiti (g/mg.dakika ^{1/2})
K_{pf}	: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dakika-1)
K_{ps}	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
R^2	: Korelasyon katsayısı
RL	: Adsorpsiyonun elveriřlilięini gösteren boyutsuz daęılma sabiti
b	: Işık yolu (cm)
c	: Molarite (mol/L)
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu (g/L)
q_e (dny)	: Adsorbanın deneysel adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_e (hsp)	: Adsorbanın teorik adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_m	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
qt	: t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
t	: Temas süresi (dakika)
ϵ	: Molar adsorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Amorf karbon yapısı.....	3
Şekil 1.2. Amorf karbon ağ yapısı görüntüsü (int.kyn.1).....	4
Şekil 1.3. Granüler aktif karbon (a), Pellet aktif karbon (b), Toz aktif karbon (c) (Abbas vd., 2007).....	5
Şekil 4.1. Lambert-Beer grafiği.....	22
Şekil 4.2. 6 mg/L boyar madde miktarlarına bağlı olarak elde edilmiş qe değerlerini zaman karşı.....	23
Şekil 4.3. Farklı boyar madde miktarlarına bağlı olarak elde edilmiş qe değerlerini zaman karşı grafiği.....	24
Şekil 4.4. Adsorpsiyon miktarlarının pH'ya göre değişim grafiği.....	25
Şekil 4.5. Sentezlen manyetik aktif karbon üzerine AA'nin Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	27
Şekil 4.6. Sentezlen manyetik aktif karbon üzerine AA'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	28
Şekil 4.7. AA'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model.....	30
Şekil 4.8. AA'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	31
Şekil 4.9. AA'nin S-MAK üzerine adsorpsiyonu için partikül içi difzyon kinetik modeli.....	31
Şekil 4.10. AA'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için $lnKd'$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.....	33
Şekil 4.11. Sigara izmariti ve S-Mak' için FT-IR Spektrumu.....	35
Şekil 4.12. S- MAK için alınan VSM spektrumu.....	36

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. Sıcaklığa bağlı olarak q_e değerleri	26
Tablo 4.2. Langmuir ve Freundlich izoterm verileri	28
Tablo 4.3. AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu için kinetik veriler.....	32
Tablo 4.4. AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu için termodinamik veriler	33
Tablo 4.5. Sentezlenen 801- manyetik aktif karbonun bazı yüzey özellikleri	37



AZURE A'NIN ATIK SİGARA İZMARİTİNDEN ÜRETİLEN Fe₃O₄ YÜKLÜ AKTİF KARBON ÜZERİNE ADSORPSİYONU

ÖZET

Bu tez çalışmasında zararlı bir atık olan sigara izmaritinden hidrotermal yöntemle manyetik aktif karbon sentezlenmiştir (S-MAK). Aktivasyonun sağlanmasında ajan olarak FeCl₃.6H₂O, ZnCl₂ kullanılmıştır. S-MAK, katyonik boya olan Azure A'nın sulu çözeltilerden uzaklaştırılıp ve tekrar geri kazanılmasında kullanılmıştır. Azure A'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonuna , sıcaklık, pH , adsorpsiyon süresi ve başlangıç boyar madde değişiminin etkisi incelendi. Proses sonucu üretilen S-MAK'ın parçacık boyutu, yüzey yapısı, gözenek ve manyetik özellikleri FTIR, BET ve Titreşimli Manyetometre ile analizi edildi. BET yüzey alanı 181,65 m²/g' olarak bulundu. Azure A'nı S-MAK üzerine adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelendi. Elde edilen sonuçlarda Azure A'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu her iki model üzerinden olduğu bulundu. Kinetik ve termodinamik incelemelerde Azure A'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiği ve yalancı birinci dereceden kinetik modele daha uygun olduğu görüldü. Bu çalışma çevreye zararlı olan sigara izmaritlerinin geri dönüşümüne alternatif bir ürün sunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, sigara izmariti, izoterm, adsorpsiyon.

ADSORPTION OF AZURE A ON Fe_3O_4 -LOADED ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM WASTE CIGARETTE BUTT

ABSTRACT

In this thesis study, magnetic activated carbon was synthesized from a cigarette butt, which is a harmful waste, by hydrothermal method (S-MAK). $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 were used as agents for activation. S-MAK used Azure A, a cationic dye, to be removed from aqueous solutions and recovered. The effects of temperature, pH, adsorption time and initial dyestuff change on the adsorption of Azure A on S-MAK were investigated. Particle size, surface structure, pore and magnetic properties of S-MAK produced as a result of the process were analyzed with FTIR, BET and Vibrating Magnetometer. The BET surface area was found to be $181.65 \text{ m}^2/\text{g}$. Adsorption of Azure A on S-MAK was investigated according to Langmuir and Freundlich isotherm models. In the results obtained, it was found that the adsorption of Azure A on S-MAK was through both models. In the kinetic and thermodynamic investigations, it was seen that the adsorption of Azure A on S-MAK occurred spontaneously and was more suitable for the pseudo-first order kinetic model. This study presented an alternative product to the recycling of cigarette butts, which are harmful to the environment.

Keywords: Activated carbon, cigarette butt, isotherm, adsorption.

1. GİRİŞ

İnsanlar doğal tüketim alışkanlıklarının yanında hem kendi hem de toplum sağlığını etkileyen bununla kalmayıp tüm doğayı tehdit eden zararlı alışkanlıklar edinmişlerdir. Bu zararlı alışkanlıkların tüketimi sonucu çeşitli atıklar oluşmaktadır. Dünya çapında milyonlarca insanın kullandığı ve çevreye bıraktığı sigara izmaritleri bu atıklara basit bir örnektir.

Çevreye atılan sigara izmaritlerinin içinde selüloz asetat bulunur. Selüloz asetat biyolojik olarak parçalanmadığından büyük çevre sorunlarına neden olmaktadır. Her yıl üretilen 5.8 trilyon sigaradan 800000 metrik tonluk sigara izmariti oluşmaktadır. Sigara izmariti selüloz asetat'ın yanında çevreyi kirleten toksik ağır metaller (Zn,Ni,Cu,Pb,Pd) içermektedir. Ayrıca üretilen boyar maddelerin ve sigara izmaritinde var olan toksik ağır metallerin içilebilir su kaynaklarına karışması sonucu su kaynaklarında kirlenme görülmektedir. Kansere neden olan boyar maddeler deniz suyuna karışarak güneş ışığının tabana inmesini engelleyerek canlı yaşamı olumsuz olarak etkilemektedir (Alugi et. al., 2014; Blankenship et. al., 2017).

Çevreye atılan ya da fabrikasyon sonucu oluşan boyar maddelerin sudan uzaklaştırılması, su arıtma işlemlerinde önemli bir adımdır. Boyar maddeler, su kaynaklarında kirlenmeye neden olabildiği için, sağlık açısından zararlı olabilecek miktarları ortamdaki uzaklaştırılmalıdır. Adsorpsiyon, su arıtma işlemlerinde popüler bir yöntemdir. Bu yöntemde, sudaki boyar maddeler bir adsorbent aracılığı ile sudan ayırmak suretiyle arıtılır.

Adsorbentler arasında aktif karbon, maliyeti düşük olması, yapısının kolaylığı ve geleneksel yöntemlerde kullanılabilirliği nedeniyle diğer adsorbentlerden ayrılır. Aktif karbon, çok yönlü bir adsorbenttir ve boyar maddelerin yanı sıra diğer kirleticileri de uzaklaştırabilir. Adsorbentler, santrifüjleme veya filtrasyon gibi karmaşık işlemlerle sudan ayrılabilir. Adsorpsiyon işlemi sonrasında, kullanılan adsorbentlerin su sisteminden ayrıştırılması ve yenilenmesi gerekir. Bu işlem, adsorbentlerin sisteme geri

kazandırılması sayesinde zaman ve maliyet açısından verimliliği arttırmaktadır (Fuertes et. al., 2006; Do et. al., 2011). Adsorpsiyonun daha iyi sonuçlar vermesi için mikro ve nano boyutlarında aktif karbon kullanılır. Bu tür aktif karbonlar, filtrelerin tıkanmasını önler ve işlem basamaklarında aksaklıklara neden olmaz. Ancak, kullanılan adsorbentlerin sistemden uzaklaştırılması hala bir problem olarak kalmaktadır. Bu nedenle, son zamanlarda manyetik özelliklere sahip adsorbent üretimi yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Manyetik adsorbentler, kullanılarak ayırma işlemi basitleştirilir. Manyetik yüzeyleri sayesinde, adsorbentler kolayca manyetik alanlar aracılığıyla su sisteminden ayrılabilir. Bu, sistemden ayrılma işlemi için gerekli olan ekipmanları ve prosesi azaltır. Aynı zamanda, maliyet ve zaman açısından da verimliliği artırır (Wang et.al., 2008; Yang et. al., 2008).

Manyetik aktif karbonlar, su arıtma işlemlerinde ve diğer endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere tasarlanmış bir adsorbent türüdür. Bu adsorbentlerin manyetik özellikleri sayesinde su sisteminden kolayca ayrılabilirler ve tekrar kullanılabilirler. Ayrıca yüksek adsorpsiyon özellik taşımaları etkili bir şekilde kirleticileri sudan ayırma işleminde kullanımını sağlamaktadır.

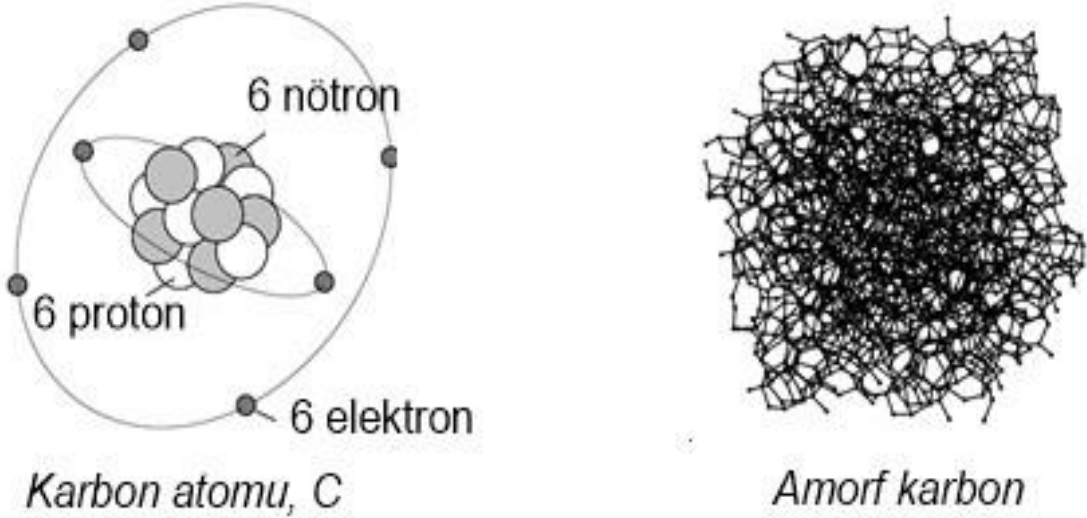
Manyetik aktif karbonlar süper paramanyetik parçacıklara sahiptirler, bu sayede dış ortamda oluşan manyetik alanın etkisiyle geri kazanılabilirler. Bu özellik manyetik özelliklerini kaybetmeden tekrar tekrar kullanılabilmelerini sağlar. Bu aynı zamanda adsorbentlerin kullanım ömrünü uzatır ve maliyeti azaltır (Inbaraj et. al., 2011; Wong et al., 2016). Grafen oksit, son yıllarda araştırmaların yoğunlaştığı bir malzeme olarak bilinmektedir. Çeşitli uygulamalarda nano tüpler elde etmek için kullanılabilir. Demir oksitlerle (Fe_3O_4) tepkimeye sokularak ham maddesi selüloz ve karbon olan nano tüpler elde edilmiştir. Bu tüpler yüksek manyetik özellikleri sayesinde, ağır metaller ve çeşitli kirleticilerden oluşan çözeltileri temizlemek için kullanılabilir. Manyetik aktif karbonlar diğer manyetik adsorbentler ile karşılaştırıldığında, daha etkili bir şekilde kirleticileri sudan ayırabilmektedir. Bu nedenle, ağır metaller ve diğer kirleticiler gibi önemli bir kirlilik sorunu olan çözeltilerin arıtılması için yaygın olarak kullanılmaktadır (Bastami and Entezari 2012; Lin et. al., 2013; Luo et. al., 2013). Günümüz dünyasında geri dönüşüm araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Atıklardan üretilen yenilenebilir malzemeler hem çevre hem de ekonomik açıdan zorunludur. Sigara izmaritinin çevreye

verdiği zararın ortadan kaldırılıp tekrar tekrar kullanılabilen manyetik aktif karbonlara dönüştürülmesi bu açıdan önemli bir araştırmadır.

1.1. Aktif Karbon

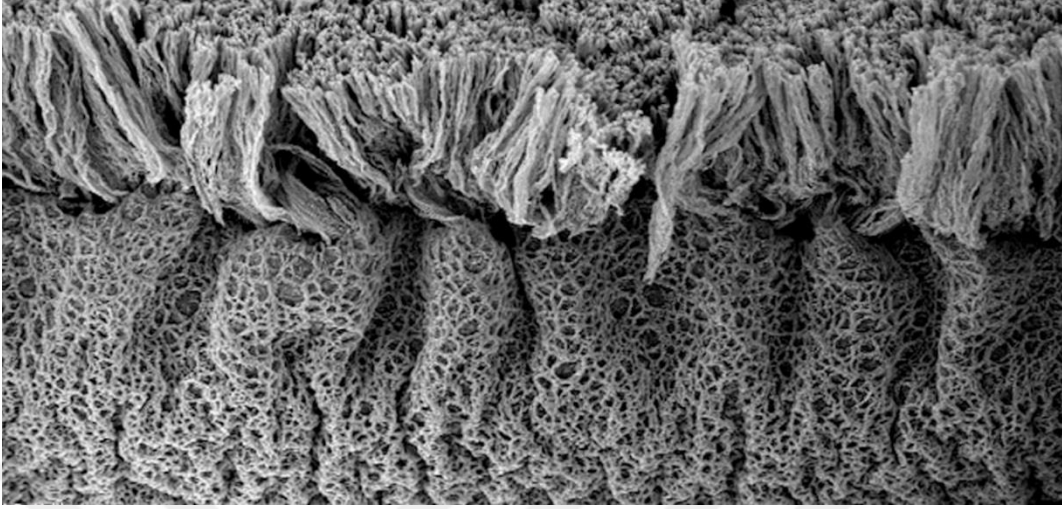
Karbon, hidrojen ve oksijenle birlikte canlılarda en çok bulunan elementlerden biridir. Doğada üç farklı izotopu bulunan (^{11}C , ^{12}C , ^{13}C) karbonun izotropik yapısı haricinde allotropik biçimi de önemlidir. Bu yapılar elmas ve grafitte kristal yapı oluştururken, odun ve kömürde amorf yapıdadır (Tanyıldızı, 1999; Arslanoğlu, 2012).

Aktif karbonlar yapısal olarak amorf malzemelerdir. Kendine özgü bir biçimi olmayan ve atomların düzensiz dağıldığı, kristalik özellik bulundurmeyen yapıya amorf yapı denir. Amorf karbonun biçimsel olarak gösterimi Şekil 1.1'e benzerdir.



Şekil 1.1. Amorf karbon yapısı

Amorf karbon nanotellerinin oluşturduğu yapı Şekil 1.2’de gösterilmektedir.



Şekil 1.2. Amorf karbon ağ yapısı görüntüsü (int.kyn.1)

Aktif karbon, karbon miktarı yüksek olan maddelere uygulanan fiziksel ya da kimyasal aktivasyon yöntemleri ile inert atmosferde piroliz sonucu elde edilen iç yüzey alanı geniş ve gözenek bakımından zenginleştirilmiş katılar olarak tanımlanabilmektedir (Lozano et. al., 2001).

Aktif karbonların oluşan gözeneklerinin hacimsel boyutları çoğunlukla 0,2 mL/g’dan daha fazla ve porlarının alanları 400 m²/g’dan büyüktür. Gözenek hacmi 3 Å ile 1000 Å arasında değişen büyüklükte gözlenmektedir (McDougall, 1991). Aktif karbon içerik olarak %87-97 oranında karbon ihtiva eder. Geri kalan yapısı çoğunlukla hidrojen, oksijen, kükürt ve azottan oluşmaktadır. Adsorpsiyon yeteneği fazla olan aktif karbon sıvı ve gaz fazlardan istenmeyen maddelerin ortamdan ayrıştırılmasında kullanılabilir (Jun’ichi Hayashi, 2002; Küçükgül, 2004; Bansal and Goyal, 2005).

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden farklılaştıran özellikler arasında; Ayırma ve saflaştırma benzeri endüstriyel işlem basamakları öncesinde nemden arındırma yöntemlerine ihtiyaç gereksinimi olmaması. Por açıklığı büyük ve işlem yapmaya uygun iç yüzey alanı nedeniyle polar özellik göstermeyen veya çok az gösteren molekülleri adsorplama kabiliyetine sahip olması, aktif karbondaki bulunan Van der Waals bağlarının adsorpsiyonun ana unsuru olması ve bu durumun neden olduğu rejenerasyon için lazım

gelen enerji gereksiniminin diğer adsorbentlerden daha az seviyede ihtiyaç duyması yer almaktadır (Akyıldız, 2007).

1.1.1. Aktif Karbonların Sınıflandırılması

Aktif karbon, çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılması oldukça güçtür. Fiziksel özelliklerine göre sınıflandırıldığında toz, granül, pellet, küresel, doyurulmuş (emprenye) ve polimer kaplı aktif karbonlar şeklinde sınıflandırmalar yapılmaktadır. Bu sınıflandırmalar, aktif karbonların kullanım alanlarına ve özelliklerine göre adlandırılmaktadır (Manocha, 2003). Granüler, pellet ve toz aktif karbonlar Şekil 1.3'deki gibidir.



Şekil 1.3. Granüler aktif karbon (a), Pellet aktif karbon (b), Toz aktif karbon (c) (Abbas vd., 2007)

1.1.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon üretiminde amaca göre düşük inorganik içeriğe sahip ve yüksek karbonlu, maliyeti düşük maddeler tercih edilir. Hammaddelerin yüksek yoğunluk ve uçucu içeriği yüksek malzemelerden seçilmesi gerekir. Ayrıca işlenebilir olması ve dayanıklılığının uzun olması istenir.

Dünya genelinde aktif karbon hammaddeleri yetersizliği giderek artmaktadır. Bu nedenle, aktif karbon hammaddelerinin üretiminde yenilikçi ve sürdürülebilir yollar aranmaktadır. Örneğin, atık malzemelerin yeniden kullanımı, doğal malzemelerin kullanımı veya biyoyakıtların kullanımı gibi yollar araştırılmaktadır.

1.1.3. Aktif Karbon Üretiminde Sigara İzmaritinin Kullanılması

Dünya genelinde en yaygın ve zararlı atık türlerinden biri olan sigara izmariti, insan ve diğer canlılar üzerinde ciddi riskler oluşturan 4000'den fazla zehirli kimyasal içermektedir. Boyut bakımından küçük olduğu için önemsenmeyen bu atık dünyada her yıl milyarlarca sigara üretimi sonucu birikerek tonlarca zehirli atığa neden olmaktadır. Sigara atıklarının çoğu selüloz asetatından oluşmaktadır. Selüloz asetat filtreler, çevre koşullarına bağlı olarak, parçalanmaları 10 yılı bulabilmektedir ve bu süre boyunca ağır metaller ve zehirli kimyasalları çevreye bırakmaktadır. Sigara izmaritinin yok edilmesi için kullanılabilir mükün boşaltma yöntemleri arasında yakma ve depolama bulunsa da, her iki yöntem tehlikeli gazların salınmasına neden olabilmektedir ayrıca maliyetli olabilmektedir. Ancak, sigara izmaritlerinin farklı malzemelerle geri dönüştürülmesi, bu paralel çevre kirliliği için mükün bir çözüm oluşturma bilmektedir (Medellín-Castillo, vd., 2021).

1.2. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretmek için temel proses hammaddeyi seçmek ve hammaddeye uygulanacak karbonizasyon, aktivasyon işlemleridir. Son zamanlarda teknolojinin hızla ilerlemesi karbonizasyon ve aktivasyon teknolojilerini de etkilemiştir. Yapılan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri farklı yapılarda ve özelliklerde aktif karbon üretilmesine olanak sağlamaktadır (Yahya, vd., 2015).

1.2.1. Fiziksel (ısı) Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, karbonlu hammaddenin inert bir atmosferde karbonizasyon (ısı bozunma) ile başlayan ve sonra oksitleyici gaz atmosferi (karbondioksit, hava veya su buharı gibi) varlığında yüksek sıcaklıkta devam eden bir süreçtir. Karbonizasyon sonucu

oluşan ürün N_2, CO_2 , su buharı gibi oksitleyici gazların atmosferinde 800-1000 °C arası sıcaklıkta aktivasyon işlemine tabi tutulur. Bu süreç moleküler boyutlarda ve genişletilmiş yüzey alanında gözenekli yapı geliştirme işlemi olarak özetlenebilir. Bu aktivasyon işlemi, karbonun yüzeyinde oluşan gözeneklerin büyümesi ile karbonun yüzey alanının artmasına ve dolayısıyla adsorpsiyon ve diğer kimyasal reaksiyonların daha etkili hale gelmesine neden olur. Bu nedenle, fiziksel aktivasyon, karbonlu hammaddelerin kullanım alanlarını genişletir ve çeşitlendirir (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006).

1.2.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin aynı anda gerçekleştiği tek basamaktan oluşan bir üretim yöntemidir. Hammadde, çeşitli kimyasal aktivasyon maddeleri ile doyurulur ve ardından oksijensiz bir atmosferde daha düşük sıcaklıklarda (500-900 °C arası) aktive edilir. Bu işlem, fiziksel aktivasyondan daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilir ve karbonun yüzeyinde oluşan gözeneklerin büyümesi ile karbonun yüzey alanının artmasına ve dolayısıyla adsorpsiyon ve diğer kimyasal reaksiyonların daha etkili hale gelmesine neden olur. Bu nedenle, kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyondan daha düşük sıcaklıklar kullanılarak karbonlu hammaddelerin kullanım alanlarını genişletir ve çeşitlendirir (Yahya, vd., 2015).

1.3. Boyar Maddeler

Boyar maddeler, renkleri değiştirmek için kullanılan kimyasal maddelerdir. Boyar maddeler, çeşitli endüstrilerde kullanılırlar, özellikle tekstil, kağıt, boya, gıda, kozmetik, ilaç, plastik ve diğer endüstrilerde. Boyar maddeler, organik veya inorganik olabilirler. Organik boyar maddeler, bitkiler, hayvanlar veya petrokimya kaynaklı olarak elde edilirler. Örneğin, kantaron bitkisinden elde edilen alizarin, pamuk veya liflerin boyanmasında kullanılır (Derksen, and Van Beek, 2002). İnorganik boyar maddeler ise, mineral kaynaklı olarak elde edilirler. Örneğin, cıva veya demir oksit gibi. Boyar maddeler, çözeltiler, pastalar veya tozlar şeklinde sunulabilirler (Pappot, 2015). Özellikle tekstil endüstrisinde boyar maddeler, boyama işlemi için kullanılır. Boya işlemi öncesi hammaddelerin boyana bilirliliğinin artırılması için aktivasyon işlemleri yapılır. Boyar

maddeler üretiminde kullanılan malzemelerin çevresel etkileri açısından riskli olması, üretim ve atık yönetimi açısından dikkat edilmesi gereken bir konudur. Ayrıca, boyar maddelerin kullanımı sırasında sağlık riskleri de oluşabilir. Özellikle solunum yolu veya cilt teması ile alınan boyar maddelerin zararlı etkileri olabilir. Bu nedenle, boyar maddelerin kullanımı sırasında tüm güvenlik önlemleri alınmalı ve üretim ve atık yönetimi işlemlerinde çevre dostu yöntemler kullanılmalıdır (Misra and Pandey, 2005; Rayaroth, et al., 2022).

1.3.1. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerindeki Etkisi

Boyar maddelerin atık sularda yüksek konsantrasyonlarda olması, çevreciler tarafından çeşitli zamanlarda ele alınmasına neden olmuştur. Kumaş, gıda, makyaj ve kağıt endüstrisi gibi boyar maddelerin yaygın kullanıldığı endüstrilerdir. Kullanılan boyar maddelerin atık sularda fazla miktarlarda boyar madde birikmesine neden olmaktadır. Bu, suda yaşamakta olan birçok organizma için ciddi bir sorun oluşturur (Bal, and Thakur, (2022).

1.3.2. Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtma Yöntemleri

Boyar maddeleri sudan uzaklaştırmak için kimyasal, fiziksel ve biyolojik olmak üzere üç yöntem kullanılır.

1.3.3. Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Atık su arıtma işlemlerinde, fiziksel yöntemler arasında membran filtrasyonu, iyon değişimi, adsorpsiyon gibi yöntemler tercih edilmektedir. Bu metodlar arasında, adsorpsiyon yöntemi, pratik, ekonomik ve uygulanabilirlik açısından oldukça avantajlıdır. Özellikle, boyar madde içeren atık su arıtma işlemlerinde, adsorpsiyon yöntemi etkili ve çok yönlü bir seçenek olabilmektedir.

1.3.4. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Su veya diğer sıvıların kirleticilerden arındırılması için kimyasal reaksiyonların kullanıldığı bir arıtma sürecidir. Bu yöntemde, çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak kirleticiler etkisiz hale getirilir, çöktürülür, çözülür veya ayrıştırılır. Kimyasal arıtma yöntemleri arasında koagülasyon ve flokülasyon, pH ayarlaması, oksidasyon-indirgeme, iyon değişimi ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi teknikler bulunur. Bu yöntemler, su kaynaklarının ve endüstriyel atık suların temizlenmesi, içme suyu arıtımı, atık su arıtımı ve çevresel koruma gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kimyasal arıtma yöntemleri, kirleticilerin özelliklerine ve uygulama gereksinimlerine göre uyarlanabilir ve çevresel etkileri azaltarak daha temiz ve sağlıklı bir çevre sağlamaya yardımcı olmaktadır.

1.3.5. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Canlıların kullanıldığı bu arıtma yönteminde bakterilerin doğal metabolik süreçlerinden yararlanılmaktadır. Bu yöntem daha çok organik bileşiklerin sudan arındırılması işlemini kapsamaktadır.

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, 1773 yılında Carl Wilhelm Scheele tarafından gaz giderimi amacıyla geliştirilen bir işlemdir (Gregg, 1982). Bu işlem, gaz, sıvı veya herhangi bir çözelti içerisinde çözülmüş olan iyon veya moleküllerin katı bir yüzeyde tutunması olarak tanımlanır (Sarıkaya vd., 2000). Bu işlemde, adsorbe eden madde adsorbent, adsorplanan madde ise adsorbat olarak adlandırılır. Adsorplanan moleküllerin adsorbent üzerinden ayrılması ise desorpsiyon olarak adlandırılır (Bansal, and Goyal, 2005).

Adsorpsiyon, tüm katı yüzeylerde meydana gelen doymamış ve dengesiz moleküler kuvvetlerin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bir katı yüzey, bir sıvı veya gazla temas ettiğinde, katı ile sıvı veya gaz arasında bir yüzey kuvveti etkileşimi meydana gelir. Katı yüzey molekülleri, gaz veya sıvının atomlarını veya iyonlarını çekerek yüzeylerinde tutma eğilimindedir. Gaz veya buhar fazında olan gaz veya sıvı, gaz veya buhar olmasına rağmen, katı yüzeyin yakınında katı yüzeyden daha yüksek bir konsantrasyon oluşturur.

Bu sürece adsorpsiyon denir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorban ve yüzeye tutunan maddeye adsorbat denir.

1.4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, tepkimede var olan maddelerin doğasından dolayı iki şekilde gerçekleşir. Bunlar fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon durumunda, adsorbat molekülleri, van der Waals kuvvetlerine benzer moleküler uyum kuvvetleriyle yüzeye bağlanır. Bu şekilde gerçekleşen adsorpsiyonlarda, sıvıların buharşması da dahil olmak üzere zayıf kuvvetler etkili olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon gerçekleşirken ise adsorbat molekülleri ile adsorbentin temas edilen yüzeyi arasında elektron alışverişi ve paylaşımını içeren kimyasal reaksiyonlara neden olur. Kimyasal bağların oluşturduğu bu adsorpsiyon çeşidi yapısal olarak fiziksel bağlardan oldukça güçlüdür.

1.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler

1.4.3. Adsorban Yüzey Alanı

Adsorpsiyon prosesinde, adsorbanın yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artar. Bunun nedeni, adsorbanın yüzeyinde daha fazla aktif adsorpsiyon bölgelerinin bulunmasıdır. Daha fazla yüzey alanı, daha fazla molekülün adsorpsiyon bölgesine bağlanabilmesine olanak sağlar.

Aynı şekilde, yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon hızı da genellikle artar. Daha büyük bir yüzey alanı, daha fazla molekülün adsorbanın yüzeyine temas etmesini sağlar, bu da adsorpsiyon hızını artırır. Ancak, adsorpsiyon hızı yalnızca yüzey alanıyla ilişkili bir faktör değildir. Diğer etkenler, adsorpsiyonun kinetiği, çözünürlük, sıcaklık gibi faktörler de hızı etkileyebilir.

Sonuç olarak, yüzey alanı arttıkça hem adsorpsiyon kapasitesi hem de genellikle adsorpsiyon hızı artar. Ancak, bu durum her zaman geçerli olmayabilir ve adsorpsiyonun diğer faktörleri de dikkate alınmalıdır.

1.4.4. Adsorbatın Çözünürlüğü ve Molekül Yapısı

Adsorban yüzeyinde yer kaplama veya çözünürlük, genellikle adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkilidir. Daha küçük moleküller, adsorbanın yüzeyinde daha fazla aktif yerlere yerleşebilir ve bu nedenle daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olabilir. Ancak, adsorpsiyon hızı, adsorban yüzeyindeki boş aktif bölgelere bağlıdır ve çözünürlük ile doğrudan ilişkili değildir.

1.4.5. Sıcaklık

Genel olarak, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı ve miktarı artar. Sıcaklık artışı, adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgelerin enerjisini artırır ve bu da adsorpsiyon sürecinin hızlanmasına neden olur. Ayrıca, sıcaklık artışı ile boyar madde moleküllerinin adsorbanın gözeneklerine difüzyonu hızlanır. Daha yüksek sıcaklık, moleküler hareketliliği artırır ve boyar maddenin adsorbanın yüzeyine ulaşmasını kolaylaştırır. Bu durumda, boyar maddenin adsorpsiyon miktarı artar (Wang, and Li, 2008).

1.4.6. pH

pH arttıkça, adsorban yüzeyi daha fazla negatif yüke sahip olur. Bu durumda, pozitif yüklü boyar maddelerin adsorbanın yüzeyine daha fazla birikmesi söz konusu olabilir. pH'nın artması, adsorbanın yüzeyindeki negatif yük artışını teşvik eder. Ayrıca, pH seviyesi adsorbanın yapısındaki iyonların iyonlaşmasını etkileyebilir. pH'nın artmasıyla birlikte, yüksek pH ortamında, boyar maddenin iyonlaşması artabilir. Bunun sonucunda, boyar maddenin adsorpsiyon veriminde bir artış gözlemlenebilir. Tam tersi olarak, pH'nın azalması boyar maddenin iyonlaşmasını azaltabilir ve adsorpsiyon verimini etkileyebilir.

1.4.7. Başlangıç Adsorbat ve Adsorban Miktarı

Boyar maddenin başlangıç yoğunluğu arttıkça, adsorpsiyon sürecinde adsorbanın yüzeyinde daha fazla molekül birikmesi beklenir. Adsorban miktarının artırılması durumunda, adsorban yüzeyindeki boşluklar tamamen doldurulamayabilir. Bu durumda, adsorbanın veriminde bir düşüş gözlemlenebilir. Yani, başlangıç boyar madde

yoğunluğunun stabil tutulması ve adsorban miktarının artırılması, adsorbanın yüzeyindeki boşlukların tamamen doldurulamamasına ve dolayısıyla verimin düşmesine yol açabilir. Bu durum adsorpsiyon sürecinde doyma noktasının olması ve adsorbanın sınırlı bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle ortaya çıkar. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler doyma noktasına ulaştığında, ekstra boyar madde molekülleri adsorban yüzeyine bağlanamaz ve verim düşer (Bulut ve Aydın 2005).

1.4.8. Temas Süresi ve Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon başladığında, adsorban yüzey alanı boş olduğundan adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir. Ancak, zamanla adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler azalır ve adsorpsiyon miktarı düşer. Bu durum, adsorban yüzeyinde boşlukların dolduğu ve dengeye ulaşıldığı noktaya kadar devam eder. Boşluklar dolduğunda, adsorbat molekülleri adsorbanın iç kısmında bulunan daha küçük gözeneklere doğru hareket eder. İç yüzey alanı genellikle daha küçüktür, bu nedenle adsorpsiyon işlemi daha yavaş gerçekleşir. Adsorbanın gözenek boyutları da adsorpsiyon sürecini etkiler. Gözenekleri küçük olan adsorbanlarda adsorpsiyon daha hızlı bir şekilde denge konumuna ulaşırken, gözenekleri büyük olan adsorbanlarda adsorpsiyon daha geç denge konumuna ulaşır. Karıştırma veya iyotlama gibi faktörler, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimi artırarak adsorpsiyon hızını artırabilir. Bu durumda, daha fazla adsorbat molekülü adsorbanın yüzeyine bağlanabilir ve adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir.

1.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon süreci, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon izotermi, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi sağlar. En yaygın kullanılan izoterm modelleri ise Freundlich ve Langmuir denklemleridir.

1.5.1. Freundlich İzotermi

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich, 1909 yılında adsorpsiyonu açıklamak için geliştirdiği Freundlich izotermi ile tanınır. Freundlich izotermi, heterojen adsorpsiyon sistemlerini açıklamak için kullanılır. Bu izoterm, adsorpsiyon sürecinde adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgelerin heterojen dağılımını dikkate alır ve adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyonla ilişkili olduğunu ifade eder.

1.5.2. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, homojen adsorpsiyon sistemlerini açıklamak için kullanılır ve tek tabakalı adsorpsiyondan bahseder. Langmuir izotermi, adsorpsiyon sürecini adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyindeki boş yerlere rastgele bir şekilde bağlandığını varsayar. Bu modelde, adsorpsiyon hızı başlangıçta hızlıdır ve daha sonra doygunluk noktasına yaklaştıkça azalır.

1.5.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, bir adsorbatın (genellikle gaz veya sıvı) bir yüzeye (adsorbent) bağlanması sürecinin hızını ve mekanizmasını inceler. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon hızının zamanla nasıl değiştiğini ve adsorpsiyon sürecinin ne kadar hızlı gerçekleştiğini anlamak için kullanılır. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyonun optimizasyonu, adsorpsiyon kapasitesinin tahmini ve adsorpsiyon sürecinin anlaşılması gibi birçok uygulama alanında önemlidir.

1.5.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon süreçlerinin termodinamik prensiplere dayalı olarak incelenmesini sağlar. Bu prensipler, adsorpsiyonun gerçekleşme eğilimini ve termodinamik denge koşullarını anlamamıza yardımcı olur. Adsorpsiyon termodinamiği, genellikle Gibbs serbest enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişikliklerini kullanır. Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon süreçlerinin enerjik ve entropik etkilerini anlamamıza ve adsorpsiyon koşullarını optimize etmemize yardımcı olur. Bu

bilgiler, adsorban seçimi, işlem koşullarının ayarlanması ve adsorpsiyon verimliliğinin değerlendirilmesi gibi uygulamalarda kullanılır.

Bu tez çalışmasında atık sigara izmaritlerinden manyetik özelliğe sahip aktif karbon sentezlenecektir. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CH_3COONa , ZnCl_2 ve $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ kimyasal ajan olarak kullanılarak fiziksel ve kimyasal yollar birleştirilerek manyetik özelliğe sahip aktif karbon (S-MAK) elde edilecektir. Elde edilen S-MAK'ın sulu ortamdan katyonik boya olan Azure A'nın uzaklaştırmasında adsorban olarak kullanılması ve manyetik alan tarafından da kolayca geri kazanılması hedeflenmiştir. Üretilen S-MAK'ın yüzey, gözenek ve manyetik özellikleri değişik BET, FT-IR ve titreşimli manyotometri cihazları kullanılarak incelenecektir. Azure A'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonundaki mekanizma hakkında kapsamlı bilgi elde etmek için kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar yapılacaktır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Fuertes ve arkadaşları (2017) kullanılmış sigara izmaritlerinin geniş yüzey alanına sahip aktif karbonlara dönüştürme işlemi için tek basamaktan oluşan bir yöntem rapor etmişlerdir. Yayımlanan bu raporda hidrokar olarak belirtilen karbon içerikli ürün selülozun hidrotermal karbonizasyonu olduğu görülmüştür. İncelemeler sonucunda karbonizasyon başlangıç sıcaklığı 210-220 °C gerçekleştiği belirlenmiştir. Kimyasal olarak incelendiğinde hidrokar yüksek miktarda karbon içerir (%44). Ayrıca hidrokar miktarının basamakları;(I) selüloz zincirlerinin hidrolizi, (II) dehidrasyon, ardından(III) çözünür ürünlerin yoğunlaşması, (IV) polimerlerin aromatisasyonu,(V) kısa süren çekirdek patlaması, (VI) çekirdeklerin bir birine bağlanması şeklinde olduğu bildirilmiştir.

Sun san ve arkadaşları (2017) atık sigara izmaritleri üzerine yaptıkları çalışmada CO₂ in depolanması ve tutulması ile radyoaktif maddelerin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. KOH kullanılarak bu yaygın atıktan yüksek gözenekli karbonlar elde edilmiştir. Yaptıkları incelemede elde ettikleri aktif karbonların, yüksek özgül yüzey alanlarını 2751 m²/g olarak bulmuşlardır. Ürün olarak ortaya çıkan aktif karbonlar (gözenekli karbon) çok iyi iyot alımı sergilediklerini gözlemlemişlerdir. Ayrıca CO₂ adsorpsiyonunun 273 K'de bugüne kadar bildirilen en yüksek CO₂ adsorpsiyonları arasında olduğunu bildirmişlerdir. İyon ve CO₂ adsorpsiyonları incelendiğinde sigara izmaritlerinden elde edilen gözenekli karbonun iyi bir fizikokimyasal kararlılık gösterdiği vurgulanmıştır.

De poula ve arkadaşları (2018) aktif karbon üretmek için atıklardan (polistren köpük (PF)) yararlanmışlardır. Bu üretim için iki aşamadan (kömür oluşumu ve kimyasal aktivasyon) oluşan basit ve geleneksel bir yöntem seçmişlerdir. PF'nin grafitleştirilebilen bir malzeme olmadığı düşünülse bile ortaya çıkan AC'lerin metilen mavisi adsorpsiyonu 1 g/g olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca PF'den üretilen AC'nin 2700 m²/g ı aştığı ortaya konulmuştur.

Fan ve arkadaşları (2001) hidrotermal yöntem kullanarak manyetit Fe_3O_4 hazırlanması ile ilgili bir yöntem bildirmişlerdir. Bu yöntemle 140 °C'de nanokristalin manyetik parçacıkları demir sülfattan elde etmişlerdir. Nanokristalin manyetik parçacıkları elde etmek için çeşitli denemelerden sonra uygun miktarda alınan demir sülfat ve sodyum tiyosülfat damıtılmış su içinde çözülmüş, ardından NaOH eklenmiştir. Otoklava yerleştirilip 140 °C ayarlanan fırına konulmuştur. Elde ettikleri ürünü önce süzmüş ardından birkaç defa saf su ve etanol ile yıkamışlardır. Sodyum tiyosülfatın rolünü araştırmak için çeşitli oranlarda demir sülfat ve sodyum hidroksit kullanılarak aynı şartlarda birkaç numuna hazırlamışlardır. Çeşitli analiz yöntemleri kullanarak elde ettikleri ürünleri bir birleriyle kıyaslamışlardır. Sonuç olarak elde edilen ürünün x-ışını toz kırınım modeli, tek fazlı oluşumun olduğunu ortaya koymuştur. Ters kübik deseni ile önceki literatürde elde edilen malzemeye yakın (356 Å) olduğu görülmüştür. Hacimsel titrimetri analizinde $Fe(II)/Fe(III)$ oranını 1:2,04 olarak hesaplanmıştır. X ışını fotoelektron spektrumu sonucunda karbon yüzey kirliliğinin varlığı gözlenmiştir. XRD verileri Scherrer denklemi ile örtüşmekte olduğu bildirilmiştir.

Liangyi Wu ve Liuchun Yang (2023) yaptıkları çalışmada, sigara izmaritlerinden aktif karbon eldesi için hidrotermal reaksiyon ve ardından fosforik asit ile kimyasal aktivasyon adımlarını içeren iki aşamalı bir süreç izlemişlerdir. Hidrotermal reaksiyon sırasında, asetatın dekarboksilasyon ve dehidrasyon kesintisi gibi bir süreç gerçekleşir ve bunun sonucunda mikro parçacıklar oluşur ve karbon bazlı mikro küreler oluşmuştur. Sigara izmaritlerinden elde edilen aktif karbon mikro kürelerinin yüksek BET yüzey alanı (~ 1406 m²/g) ve NH₃ adsorpsiyon kapasitesi (~ 35.9 mg/g) bulunmuştur. NH₃ adsorpsiyon kapasitesinin, aktifleştirilmiş karbon yüzeyindeki asidik fonksiyonel grup içeriği ile pozitif ve doğrusal olarak ilişkili olduğu ve BET yüzey alanı ile negatif ilişkili olduğu ortaya çıkmıştır.

Medellin-kastillo ve arkadaşları, termal işleme sigara izmaritlerinden aktif karbon peletlerinin hazırlanması çalışmalarını yürütmüşlerdir. Morfolojik, tekstürel, topolojik ve yüzey kimyasal özellikler SEM-EDX, N₂ adsorpsiyon, Raman ve FTIR spektroskopisi ile incelemişlerdir. Adsorpsiyon deneyleri için aktif karbon, farklı çözelti pH değerleri, sıcaklık ve su türüne göre model bir molekül olan fenolün adsorpsiyonu için test edilmiştir. Ayrıca, karbonizasyondan önce ve sonra liç testleri yapılarak katı içinde

bulunan iyonların liçini değerlendirmek için gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, 713 m²/g mikroporöz bir malzeme olduğunu, 13 µm kalınlığında silindirik liflerden oluştuğunu ve 0,4-0,8 nm arasında dar ve düzgün yarıklı gözeneklere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Yüzey kimyasal analizi, oksijenli grupların (karboksilik, ester ve fenolik) varlığını göstermiştir. Aktif karbon liç testleri, liçlenen iyonların içme suyu için maksimum izin verilen sınırları aşmadığını göstermiştir. Fenol adsorpsiyonu, 10 °C'de maksimum 272 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile ekzotermik bir süreç olduğunu ortaya çıkarmıştır. Son olarak, fenol difüzyonunun fenolün molekül boyutu ile mikroporların ortalama boyutunun benzerliği nedeniyle engellenmiş olaylardan etkilendiği ve sonuç olarak etkin bir difüzyon katsayısı olarak $6,10 \times 10^{-10}$ ile $5,50 \times 10^{-12}$ cm²/s ve maksimum engellenmişlik değeri olarak 3.3 elde edildiği doğrulanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasallar farklı firmalardan tedarik edilmiştir. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, maddeleri SIGMA-ALDRICH firmasından, CH_3COONa , ZnCl_2 ISO LAB, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{S}$ (Azure A) maddesi CHEM BİO firmasından, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (aseton) ise HONEY WELL firmasından alınmıştır. Saf su elde etmek için LISTON A 1204 marka saf su cihazı kullanılarak saf su elde edilmiştir.

3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Etüv (Binder Gmbh Im Mittleren Ösch 5 78532 Tuttlingen)

Aktif karbon oluşturma'nın ilk aşamasında 1 gr kullanılmış sigara izmariti $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CH_3COONa , ZnCl_2 ve $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ karıştırılarak 250°C de 2 saat yakılmasında kullanıldı.

3.2.2. Manyetik Karıştırıcı

(VWR ADVANCED markalı VMS-10 modeli olan manyetik karıştırıcı) Boyar maddenin(azure a) homojen bir şekilde alınabilmesi için kullanıldı. Ayrıca su içinde hazırlanan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CH_3COONa , ZnCl_2 ve $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ karışımının homojenleşmesi için kullanıldı.

3.2.3. Spektrofotometre

Adsorpsiyon sonucu kalan boyar madde miktarının adsorbans değerini ölçme işleminde kullanıldı (SHIMADZU UV-Visible spektrofotometre UV-1800 240V model).

3.2.4. pH Metre

Adsorpsiyon için hazırlanan boyar madde çözeltilerinin farklı pH değerlerindeki karışımlarını ölçmek için kullanıldı (ORION 3 STAR model pH metre, Thermo Scientific Orion marka).

3.2.5. Brunauer- Emmet -Teller (BET)

Analizleri Micromeritics 3flex marka BET cihazı kullanılarak numunelerin spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu ve partikül büyüklüğü belirlendi.

3.2.6. FTIR Analizi

Sigara izmaritinden oluşturduğumuz numunelerin fonksiyonel gruplarını anlamak için FTIR analizi yapıldı. Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR Spektrofotometre.

3.2.7. Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM)

Oda sıcaklığında, titreşimli bir numune manyetometresi olan Lake Shore 7407 modeliyle numunelerin manyetik ölçümleri gerçekleştirildi.

3.2.8. Silindirik Fırın (STF 12/50/300 Model Protherm Furnaces)

Daha önce 250 °C de yakılmış sigara izmariti ve kimyasallardan oluşan karışım aktif karbon halini alması için 800 °C de CO₂ atmosferinde yakıldı.

3.3. Yöntem

3.3.1. Manyetik Aktif Karbonun Hazırlanması

Atık durumundaki sigara izmaritleri çevreden toplanarak izmarit kısmı sigarandan ayırma işlemi yapıldı. Aktif karbon oluşturmak için 7.5 ml H₂O, 2.5 ml C₆H₆O₂ alınıp bir behere döküldü. Beher içindeki çözelti mekanik çalkalayıcı ile homojen hale getirildi. 0,135 gr

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,035 gr ZnCl_2 , 0,2 gr CH_3COONa ve 1gr sigara izmariti hassas terazide tartıldıktan sonra önceden hazırlanan çözelti otoklavlanıp 250 °C deki etüve atılarak 2 saat yakıldı. Bu işlem 20 defa tekrarlandı. Elde edilen madde 800 °C de N_2 ortamında 90 dk silindirik fırında yakıldı. Yakma sonucu elde ettiğimiz ürün saf su ile yıkanarak safsızlaştırma işlemi yapıldı. 95 °C Etüvde kurutma işlemi uygulandı. Elde edilen MAK deneylerde kullanılmaya hazır hale geldi.

3.3.2. Adsorpsiyona Başlangıç Adsorbat Derişiminin Etkisi

Çeşitli aşamalar sonucu hazırlamış olduğumuz aktif karbonu farklı konsantrasyonlarda olan Azure A'ya karşı adsorpsiyon değerleri incelendi. Başlangıçta su fazında kalan Azure A miktarını Lambert-Beer kanundan yararlanılarak belirlemek için standart çözeltiler (1, 3, 5, 7, 8 ve 10mg/L) oluşturuldu. Azure A boyar madde miktarının etkisini araştırmak için 30 mg MAK üzerine 25 ml 1,6,3,6,9 ve 12 mg/L boyar madde katıldı. Sonraki süreçte izoterm araştırmalarında aynı oran tekrarlanılarak 12 mg boyar madde eklenmiş ve desorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

3.3.3. Adsorpsiyona pH'ın Etkisi

Adsorpsiyon ölçümleri için 5 farklı pH değeri kullanıldı. Bu ölçümler sırasında 30 mg adsorban ve 6 mg/L boyar madde kullanıldı. Çözelti pH değerleri 2,4,9,12 olarak tercih edildi.

3.3.4. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Adsorbsiyon üzerinde sıcaklık etkisini incelemek için 6mg/L boyar madde tercih edilmiştir. Sıcaklık değerleri 30,35,40,45 ve 50 °C tercih edilmiş bunlar için 5 farklı çözelti hazırlanmıştır.

3.3.5. Desorpsiyon

Adsorpsiyon sürecinin tersinir geri dönüşüne desorpsiyon denir. Desorpsiyon için hazırlanan çözelti 12 mg/L başlangıç konsantrasyonu barındıran azure A boyar maddesi

ile 150 mg adsorban kullanılmıştır. 24 saat kesikli ölçümlerle aktif karbonun fiziksel adsorpsiyon yaptığı ve tekrar kullanılabilir olduğu ölçülmüştür.

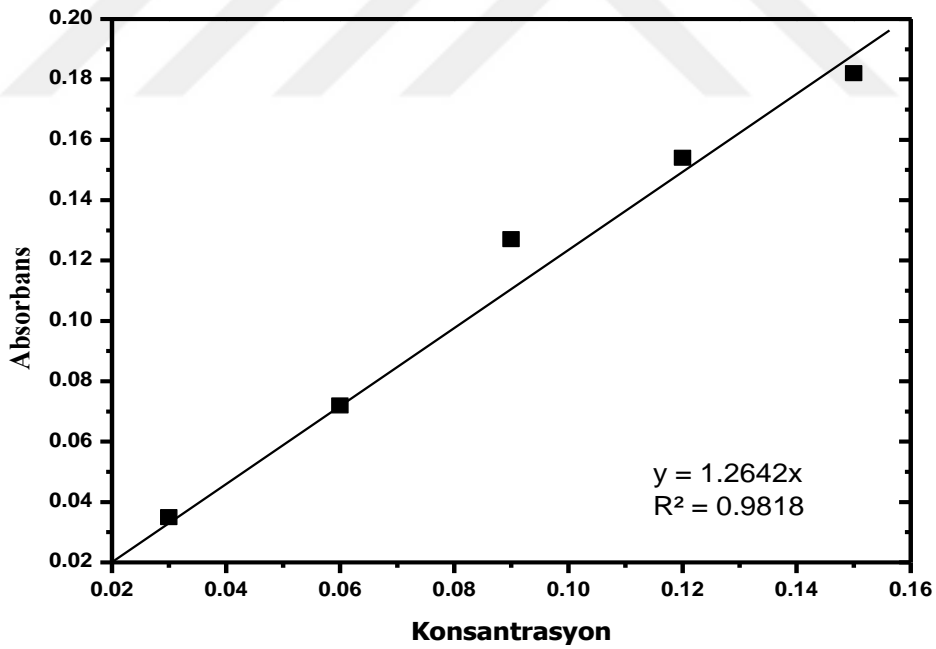


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Çözelti Ortamındaki AA'nın Miktarının Belirlenmesi

Çözeltide bulunan boyar madde, katı yüzeye üzerine tutunduğu zaman çözelti ortamında kalan maddeyi belirlemek için Lambert-Beer kanunu kullanıldı. Bu kanuna göre madde miktarı ile absorplanan ışık arasında ilişki vardır. Bu kanun için standart boyar madde çözeltileri hazırlandı ve adsorpsiyon şiddetleri ölçülerek grafize edildi. 1,6, 3, 6, 9, ve 12 mg/L konsantrasyonlarda Azure A çözeltisi hazırlanıp Denklem 4.1 kullanılarak Şekil 4.1 çizildi.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \quad (4.1)$$



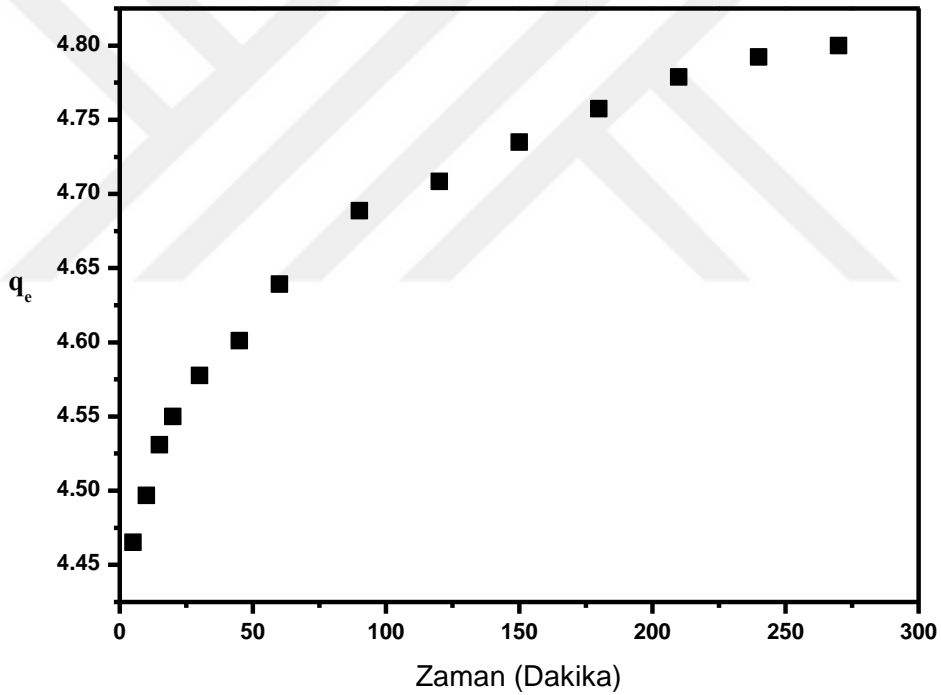
Şekil 4.1. Lambert-Beer grafiği

Lambert-Beer grafiğinden yola çıkılarak bulunan $\epsilon \cdot b = 1.262$ dir. Elde edilen bu değer çözelti içerisinde bulunan AA'nın konsantrasyonunu hesaplamak için kullanılmıştır.

4.2. Adsorpsiyon İçin Optimum Şartlar

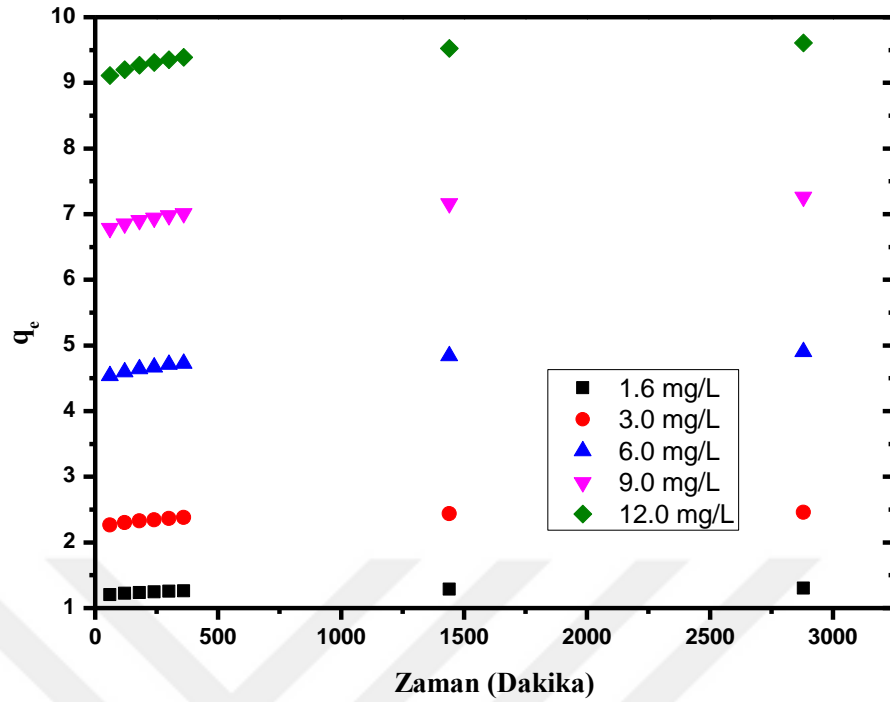
Adsorpsiyonun denge şartlarının süresini belirlemek için ilk aşamada 6 mg/L' lik başlangıç boyar madde konsantrasyonu (C_0) seçildi. 25ml'lik (v) boyar madde çözeltisine 30 mg adsorban eklendi (M) ve zaman karşı adsorbans değerleri ölçüldü. Elde edilen adsorbans değerlerinde denge konsantrasyonları (C_e) hesaplandı. Elde edilen veriler Denklem 4.2'de yerine koyularak q_e (birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)) değerinin zaman karşı grafiği Şekil 4.2 çizildi.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot v}{1000 \cdot M} \quad (4.2)$$



Şekil 4.2. 6 mg/L boyar madde miktarlarına bağlı olarak elde edilmiş q_e değerlerini zaman karşı

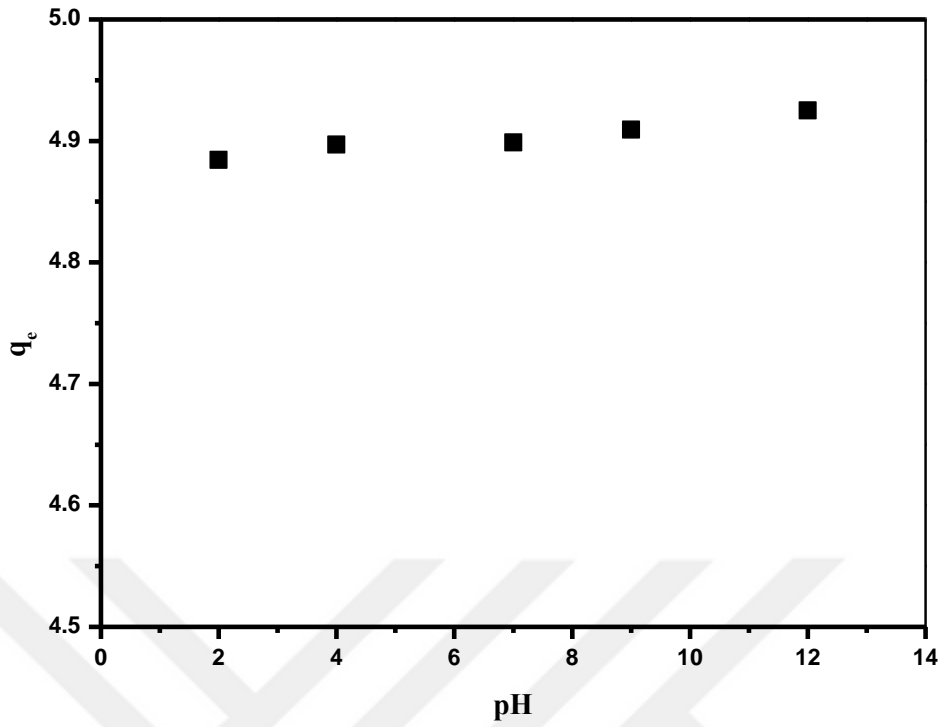
Şekil 4.2'ye bakıldığında, AA boyar maddesinin S-MAK üzerine adsorpsiyonu yaklaşık 240 dakikada dengeye geldiği görülmektedir. Adsorpsiyon süresi uzatılarak 1.6, 3.0, 6.0, 9.0 ve 12.0 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonlarında ölçümler alınmış ve elde edilen q_e değerlerinin zaman karşı grafiği Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı boyar madde miktarlarına bağlı olarak elde edilmiş q_e değerlerini zaman karşı grafiği

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 göz önüne alındığında düşük adsorpsiyon yaklaşık 240 dakikada dengeye ulaştığı söylenebilir. Boyar madde miktarı arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı fakat denge süresinin fazla değişmediği görülmektedir. Bu durumda S-MAK'ın adsorpsiyon süresine konsantrasyonun fazla etkilemediği söylenebilir.

Adsorpsiyon sürecini pH etkileyebilir. pH'nın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelemek için pH'sı 2, 4, 7, 9 ve 12 olan çözeltiler hazırlanmış ve içine 6 mg/L başlangıç boyar madde ile 30 mg adsorban eklenmiştir. Yaklaşık 120 dakika süre içerisinde dengeye gelmesi beklenilmiştir. pH'ya karşı hesaplanan q_e değerleri Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Adsorpsiyon miktarlarının pH'ya göre değişim grafiği

Grafik verileri değerlendirildiğinde pH değerinin artması adsorpsiyonu düşük seviyede olumlu etkilemiştir. Bu veriler sonucunda pH'ın adsorpsiyon miktarını azda olsa etkilediği sonucu belirlenmiştir. Bu etkileşimin ancak asitliğin arttığı durumlarda ortamda serbest halde bulunan H^+ iyonlarının artmasından kaynaklı olduğu düşünülebilir. AA katyonik karakterde bir boyar maddedir. Çözeltide serbest halde bulunan H^+ iyonları adsorban yüzeyine pozitif yüklerden oluşan ince bir engel oluşturarak katyonik karakterdeki AA adsorban yüzeyine ulaşmasını zorlaştırabileceğiyle açıklanabilir.

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi 30, 35, 40, 45 ve 50 °C de hazırlanan çözeltilerle incelenmiştir. Çözelti için 6mg/L AA boyar maddesi kullanılmıştır. 20 dakika sonra q_e değerleri hesaplanmış ve değerler Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Sıcaklığa bağlı olarak q_e değerleri

	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
q_e	4.541	4.549	4.559	4.571	4.588

Tablo incelendiğinde sıcaklık ile adsorpsiyon doğru orantılı olarak arttığı gözükmektedir. Bu durum AA moleküllerinin, adsorpsiyon sürecinde adsorban yüzeyine diffüzenirken enerji alımı gerektiren bir endotermik süreç olduğu söylenebilir.

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyonun dengeye ulaşma sürecinde sulu çözeltideki boyar maddenin adsorban yüzeyine nasıl adsorplandığını tanımlamaya yarar. (Qada, E.N.E., Allen, S.J. and Walker)

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanması açısından büyük bir öneme sahiptir. Bu nedenle AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu 1,6, 3, 6, 9, 12 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelenmiştir. İzoterm denklemlerinin adsorpsiyon sürecini tarif etmekte olup, en uygun modeli belirlemede korelasyon kat sayıları kullanılmıştır.

Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyon olarak tanımlanmakta olup matematiksel ifadesi Denklem eşitlik 4.3 de gösterilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.3)$$

Denklem incelendiğinde q_m ve K_L Langmuir izotermiyle ilgili olan ve sırasıyla tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon oranını temsil eden Langmuir sabitleridir. Langmuir izotermi temel özellikleri boyutsuz bir denge parametresi olan R_L ile ifade edilebilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.4)$$

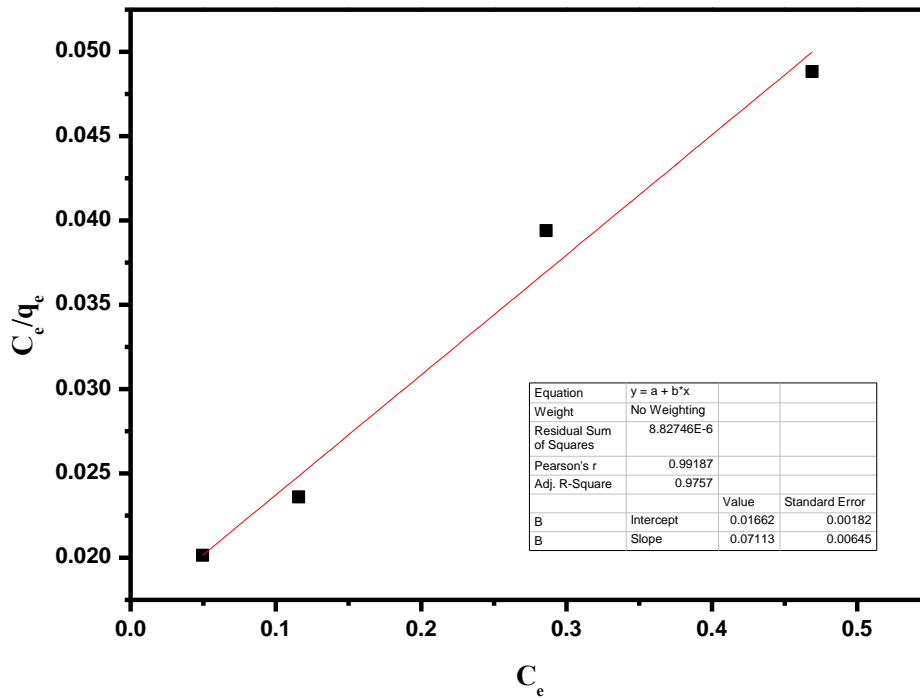
Freundlich izotermi çok tabaklı adsorpsiyonu tanımlayıp matematiksel ifadesi Denklem 4.5'te verilmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (4.5)$$

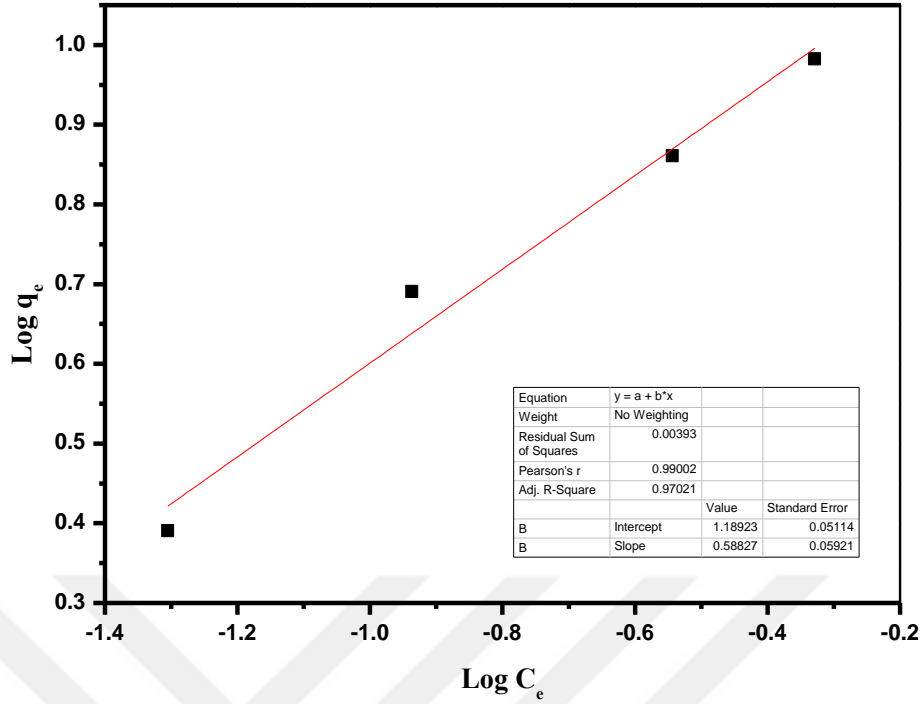
Bu denklemde K_f adsorbanın nispi adsorpsiyon kapasitesini, n ise adsorpsiyon işleminin uygunluğunu gösteren freundlich sabitleridir.

0 ve 1 arasında değişen $1/n$ eğimi, adsorpsiyonun birim hacimdeki kütle miktarının veya yüzeye eşit olmayan bir dağılım sergilediğinin ölçüsüdür ve 0'a yaklaştıkça daha heterojen hale gelir. $1/n$ değeri birin altında Langmuir izotermi desteklerken, $1/n$ 'in birin üstündeki değerlerde çoklu adsorpsiyonun bir göstergesidir.

AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu için Denklem 4.4 ve 4.5 kullanılarak çizilen Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5. Sentezlen manyetik aktif karbon üzerine AA'nin Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.6. Sentezlen manyetik aktif karbon üzerine AA'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi

AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu için Denklem 4.4 ve 4.5 ve çizilen grafikleri sırasıyla Şekil 4.5 ve 4.6 kullanılarak hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm verileri Tabloda 4.2 verilmiştir.

Tablo 4.2. Langmuir ve Freundlich izoterm verileri.

Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi		
C_0 (mg/L)	R_L	R^2	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F mg/g (l/mg) ^{1/n}	n (g/L)
3.0	0,023						
6.0	0,012						
9.0	0,008	0,984	4,28	14,06	0,980	15,45	1,69
12.0	0,006						

Tablo incelendiğinde AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonunda her iki izoterm içinde korelasyon değerleri bire ve bir birine çok yakındır. Langmuir izoterm için hesaplanan korelasyon değeri Freundlich izoterm modeli için hesaplanan korelasyon değerlerinden

çok az yüksektir. n değeri 1 ile 10 arasında olması adsorpsiyonun iyi olduğu anlamına gelmektedir. n değerinin 1'den küçük olma durumunda adsorpsiyon kimyasal, tam tersi durumunda ise adsorpsiyonun fiziksel olduğu söylenebilir(Koyuncu et al. 2007). K_F değeri 15.45 çıkmıştır. K_F değeri monolayer adsorpsiyon kapasitesine yakındır. Değerin yüksek olması S-MAK gözenek boyutlarının büyük olduğunu gösterir. Langmuir izotermi için boyutsuz ayırma faktörü (R_L) değerleri bütün konsantrasyonlarda 0 ile 1 arasındadır. Bu durumda ortamın adsorpsiyon için elverişli olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu için her iki izoterm üzerinden meydana geldiği söylenebilir.

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

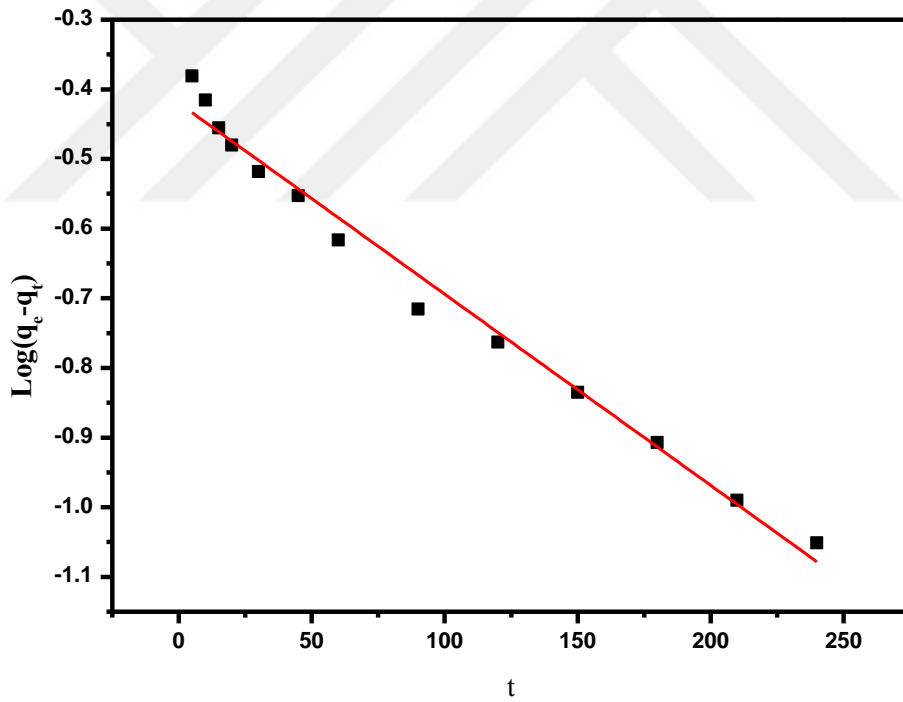
Adsorpsiyon işleminin zamana bağlı olarak incelenmesine adsorpsiyon kinetiği denir. AA boyar maddesinin hazırlanan S-MAK'ın yüzeyine hangi mekanizma ile geldiği ve hızına etki eden basamakların anlaşılması için üç farklı kinetik modelle incelenmiştir. Bu modellemelerin matematiksel olarak çok karmaşık olması pratik kullanımı zorlaştırmaktadır. Bu karmaşıklığın daha basit hale getirmek için ortamda bulunan ortalama katı faz konsantrasyonunun (q_t) adsorpsiyon süresinde nasıl değiştiğini ifade eden kinetik modeller, sürecin çözümü için daha kolaydır. Bu yöntem parçacık içi difüzyon, yalancı birinci ve ikinci derece kinetik model denklemleri bulunmaktadır. Yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve parçacık içi difüzyon modeli matematiksel ifadeleri sırasıyla Denklem 4.5, Denklem 4.6 ve Denklem 4.7'de verilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_{pf}}{2,303}\right)t \quad (4.6)$$

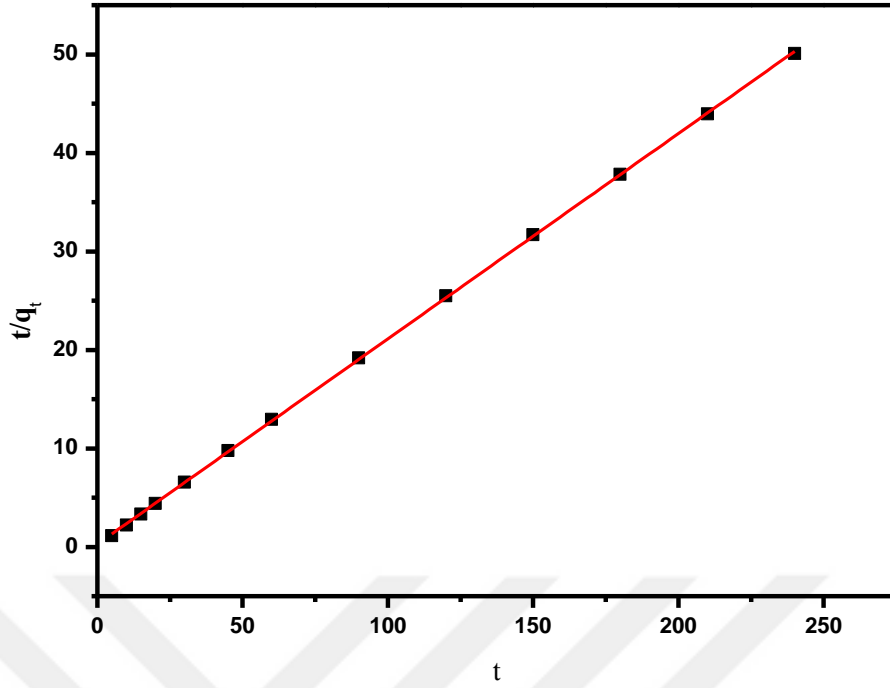
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{ps}q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.7)$$

$$q_t = K_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad (4.8)$$

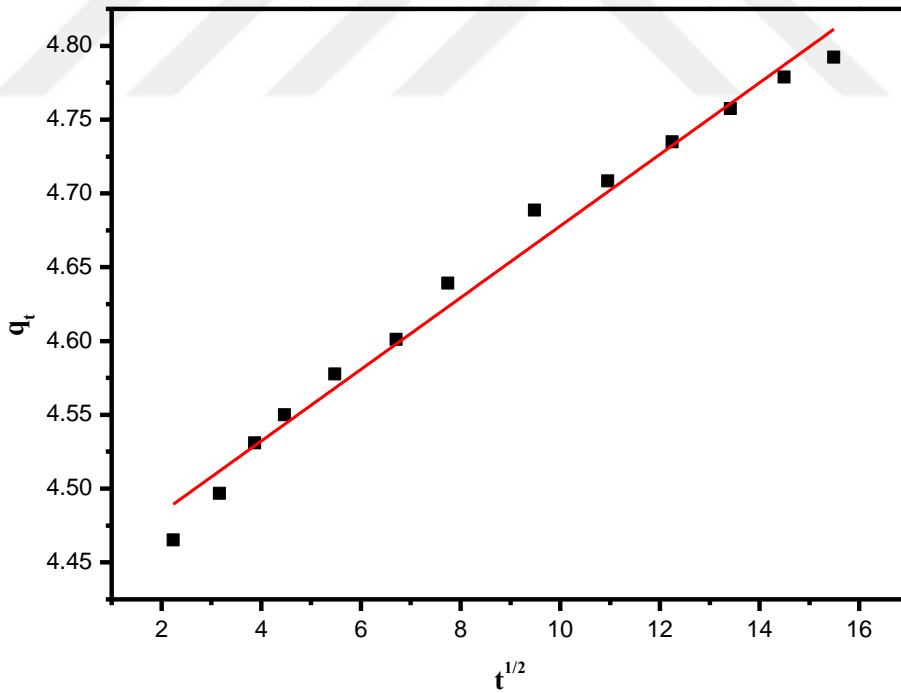
Bu denklemlerde, K_{pf} ve K_{ps} sırasıyla yalancı birinci derece (dakika⁻¹) ve yalancı ikinci derece kinetik hız sabitleridir(g/mg.dakika). K_{id} partikül içi difüzyon hız sabitidir (mg/g.dakika^{1/2}). C ise adsorban ile adsorbat etkileşimi sonucu oluşan yapının sınır kalınlığının boyutu ile bağlantılı partikül içi difüzyon sabitidir. Partikül içi difüzyon modelinde adsorban yapısında bulunan gözeneklere adsorbatın difüzyonu sonucu adsorpsiyon meydana gelir. Kinetik deneylerde 6 mg/L başlangıç boyar madde miktarı kullanılmıştır. 25 ml'li çözeltilere 30 mg adsorban eklenmiştir. Dengeye ulaşma süresi 240 dakika olarak alınmıştır. AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu için en uygun kinetik model korelasyon değerlerine bakılarak önerilmiştir. Deneysel veriler kullanılarak yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve parçacık içi difüzyon modeli sırasıyla Denklem 4.6, 4.7 ve 4.8 kullanılmış ve çizilen grafikler Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.7. AA'nın manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model



Şekil 4.8. AA'nın manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model



Şekil 4.9. AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu için partikül içi difzyon kinetik modeli

Grafiklerden ve denklemlerden elde edilen kinetik parametreler Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu için kinetik veriler

	Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli				Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli			Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modeli		
	R^2	K_{pf}	q_e (hsp)	q_e (dny)	R^2	K_{ps}	q_e (dny)	K_{id}	C	R^2
S-MAK	0,986	0,00622	0,380	4,88	0,999	0,155	4,8	38,63	15544	0,933

Tablo 4.2'ye bakıldığında AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu için en yüksek korelasyon değeri yalancı ikinci derece kinetik model için hesaplanmıştır AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik model için q_e (hsp) ile q_e (dny) değerleri uymadığı halde yalancı ikinci derece değerleri örtüşmektedir. Bu değerlerin örtüşmesi AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik model üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. AA'nın adsorban yüzeyine hareket etmesi adsorplanan madde miktarı ve dengedeki boya miktarıyla doğru orantılı olduğunu gösterir. Üçüncü kinetik model olan Parçacık içi difüzyon modelinde korelasyon değeri 0.933 çıkmıştır. Ayrıca grafiği eğrisi başlangıç noktasından geçmektedir. Bu durumda partikül içi difüzyon modelinin adsorpsiyon hızına katkısı olduğunu göstermektedir.

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Sıcaklık adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli faktördür. Sıcaklığın adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini belirlemek için serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG^0), standart entalpi (ΔH^0) ve entropi değişimleri (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler belirlemek gereklidir. Termodinamik parametreler aşağıdaki denklemlerden hesaplanmıştır.

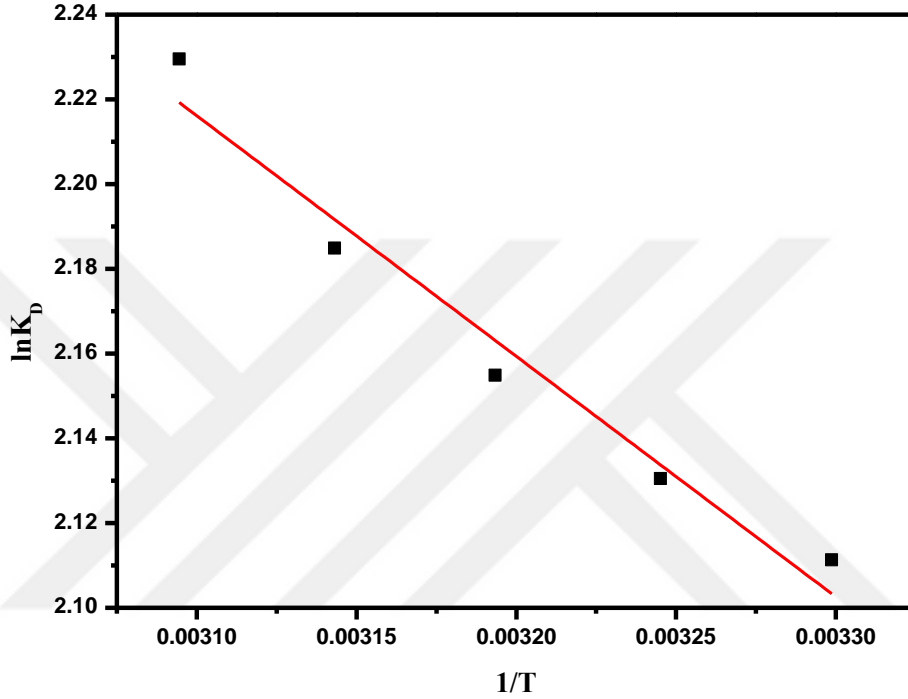
$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.10)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4.11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.12)$$

Denklem 4.10'da K_d termodinamik denge sabitidir. T mutlak sıcaklık ve R ideal gaz

sabitidir. AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini belirlemek için beş farklı sıcaklık kullanılmıştır (30-50 °C). Deneyler 25 ml'lik 6 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonuna 30 mg adsorban eklenerek yapılmıştır. 5 farklı sıcaklıkta, 20 dakika sonra hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri kullanılarak Denklem 4.11'den Şekil 4.10 çizilmiştir.



Şekil 4.10. AA'nın manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için $\ln K_d$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği

Grafik ve Denklem 4.13 kullanılarak hesaplanan termodinamik veriler Tablo 4.5 verilmiştir.

Tablo 4.4. AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu için termodinamik veriler

T (K)	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)	ΔH^o (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^o (J. mol ⁻¹ K ⁻¹)
303	-5,30	4,72	33,06
308	-5,47		
313	-5,63		
318	-5,80		
323	-5,96		

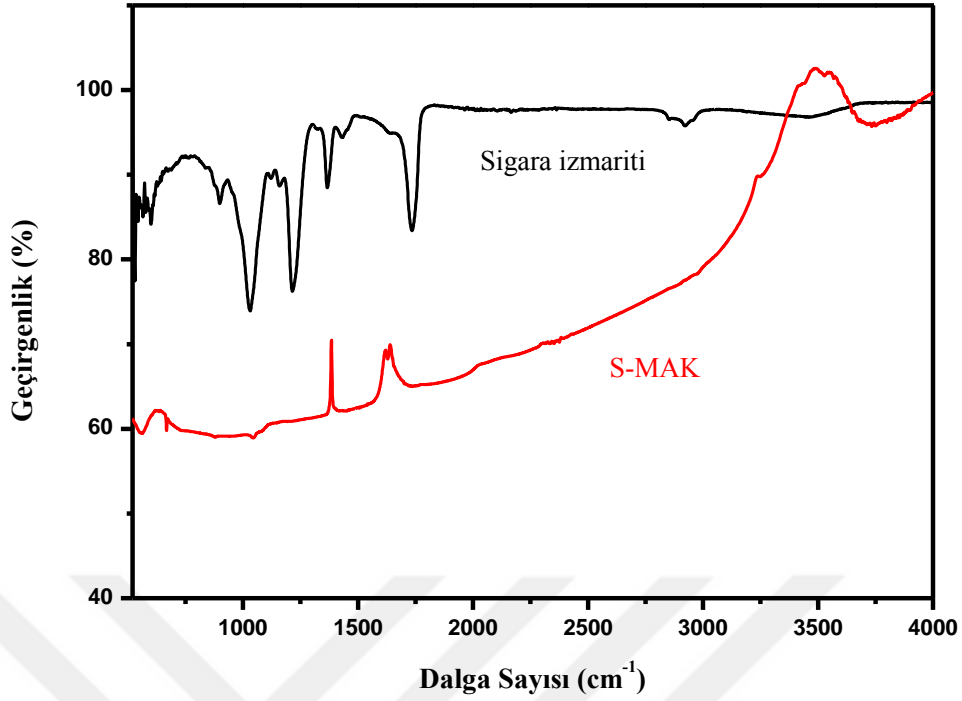
Tablo 4.5’de görüldüğü ΔG^0 değerleri negatif olup adsorpsiyon prosesinin eş zamanlı ve kendiliğinden olduğu yani bir indüksiyon periyodu olmadığı anlamına gelmektedir. Entropinin pozitif olması adsorpsiyon esnasında katı / çözelti ara yüzeyi arasındaki düzensizliğin arttığını gösterir. Bu durumda çözelti ortamında serbest olan boya moleküllerinin entropilerini azaltarak sıvı fazdan düzenli katı faza geçmektedirler. Entalpinin pozitif olması adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca entalpi değeri 4,72 kJ / mol’dür. Entalpinin 40 ile 120 kJ / mol arasında olması adsorpsiyon prosesinin kimyasal olabileceğini gösterir. Entalpi değeri bu aralığın altında olması AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir.

4.6. Desorpsiyon

Desorpsiyon için hazırlanan çözelti 12 mg/L başlangıç konsantrasyonu barındıran maddesi ile 150 mg S-MAK kullanılmıştır. 24 saat kesikli ölçümlerle aktif karbonun fiziksel adsorpsiyon yaptığı ve üç tekrara kadar verimliliğinin yüksek olduğu ölçülmüştür. Daha sonraki ölçümlerde verimlilik oranının istenilen seviyelerde olmadığı görülmüştür.

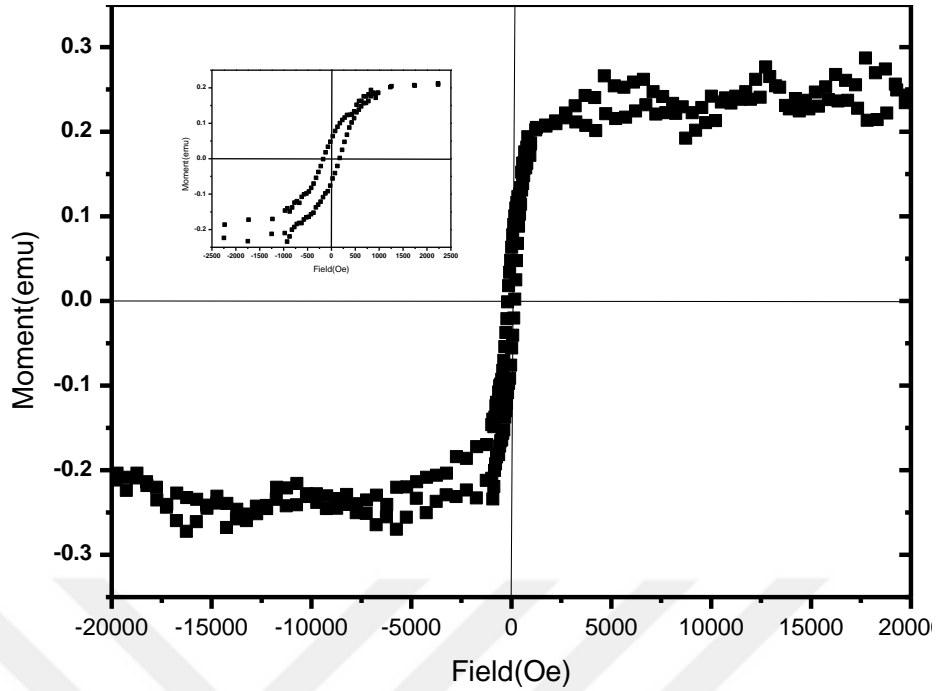
4.7. S-MAK Karakterizasyonu

S-MAK’ın morfolojik özellikleri FT-IR, BET ve VSM (titreşimli Numune Manyetometresi) ölçümleri alınarak incelenmiştir. Sigara izmariti ve yakma sonucu meydana gelen değişimler ve Fe atomlarının fonksiyonel gruplar FT-IR spektrumları analiz edilerek belirlenmiştir. S-MAK için elde edilmiş FT-IR spektrumu Şekil 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.11. Sigara izmariti ve S-Mak' için FT-IR Spektrumu

Şekil 4.11'de görüleceği gibi 1745 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1212 cm^{-1} ve 1032 cm^{-1} pikleri sigara izmaritindeki sırasıyla C=O, C-H, C-O-C ve C-O bağ gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. Sigara izmaritinin yakılmasından sonra bu piklerin kaybolduğu ve 670 cm^{-1} yeni zayıf bir pikin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu pik Fe₃O₄'dün molekülünün Fe-O bağ gerilme titreşim bant aralığına tekabül etmektedir (Aval et. al.2016).Ortaya çıkan bu yeni pik sigara izmaritinin üzerine Fe-O bağlarının olduğunu göstermektedir. Elde edilen adsorbanın manyetik özelliklerini belirlemek için titreşimli numune manyetometrisinde (VSM) ölçümler alınmıştır. Ölçümlerde S-MAK'ın miktarı 0.0289 gramdır. S-MAK için alınan VSM spektrumu Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.12. S- Mak için alınan VSM spektrumu

S-MAK'ın manyetik özelliği, Şekil 4.12 gösterildiği gibi manyetik histerezis döngüsü ile değerlendirildi. Bunun için uygulanan manyetik alan kuvvetlerine karşı mıknatıslanma (M) grafiği çizildi. Doğunluk mıknatıslanması (M_s), kalan (M_r), zorlama (H_C) değerleri grafiklerden ve kullanılan madde miktarından belirlendi. Kalan ve doğunluk mıknatıslanma oranı (M_r/ M_s) parametresi hesaplandı. Elde edilen sonuçlarda S-MAK için doğunluk mıknatıslanması 9,681 emu/g, kalan mıknatıslanma 1,895 emu/g, M_r/ M_s değeri %19,5 ve zorlanma değeri 170,28 Oe olarak hesaplanmıştır. Doğunluk mıknatıslanmasının varlığı adsorbanın manyetik özelliğe sahip olduğunu gösterir. Manyetik özellik adsorbanda bulunan manyetit parçacıklar tarafından sağlanan ferromanyetik özellikten gelmiştir. Buda oramtanda bulunan Fe₃O₄ tarafından sağlandığı aşıkardır. Yine adsorban için M_r/ M_s oranı % 25'ten azdır. S-MAK'ın süperparamanyetik davranış sergilediği ve adsorban partiküllerinin harici bir manyetik alanla ayrılabilir (Bastami et al. 2012). Ayırmadan sonra tekrar kullanılabilirliği desorpsiyon deneylerinde de görülmüştür.

Adsorbanın yüzey alanı onun adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli faktördür. Adsorpsiyon kapasitesi ile yüzey alanı doğru orantılı olup genellikle adsorbanın yüzey

alanı artarsa adsorpsiyon kapasitesi artar. Bir diğ er faktör ise adsorbanın por ç apıdır. Por ç apı adsorpsiyon mekanizmasını belirler. S-MAK'ın yüzey alanı, por büyüklüğü ve diğ er bazı yüzey özellikleri 77 K'de Brunauer, Emmet ve Teller (BET) analiziyle yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen bazı veriler Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Sentezlenen 801- manyetik aktif karbonun bazı yüzey özellikleri

Parametre	Değ er
Tek nokta yüzey alanı	182,38 m ² /g
BET yüzey alanı	181,65 m ² /g
Langmuir yüzey alanı	330,59 m ² /g
Tek nokta adsorpsiyon por hacmi	0,123 cm ³ /g
Desorpsiyon ortalama gözenek ç apı	3,1088 nm
Adsorpsiyon ortalama por (gözenek) ç apı	2,7144 nm

Tablodan da görüleceğ i gibi S-MAK'ın BET yüzey alanı 181,65 m²/g'dır . Langmuir yüzey alanları ise 330,59m²/g'dır. Aktif karbonların BET yüzey alanı genellikle 500 m²/g'dan yüksektir. (Sricharoenchaikul *et al.* 2008). Adsorbanın Langmuir yüzey alanı bu değ erden küçüktür. Adsorbanların yüzey alanının artırmak proliz sıcaklığı (800 °C) artırmak veya ortama asit veya baz ajanları koymak gereklidir. Bu da maliyeti artıracaktır. Yada S-MAK'ın içerisinde bulunan Fe₃O₄ miktarını azaltmak gereklidir. Bu durumda da manyetik özellik azalmaktadır. Ancak bir adsorbanın yüzey alanı 200 m²/g'dan yüksek ise endüstride kullanılabilir (Doğ an et al. 2007). Elde edilen S-MAK endüstride kullanılabilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında atık sigara izmaritleri kullanılarak manyetik özelliğe sahip aktif karbon üretilmiştir. Çevreye zararlı bir atık olan sigara izmariti kullanılacak kısmı ayrıldıktan sonra 7,5 ml H₂O ile 2,5 ml C₆H₆O₂ alınıp bir behere döküldü. Beher içindeki çözelti mekanik çalkalayıcı ile homojen hale getirildi. 0,135 gr FeCl₃.6H₂O, 0,035 gr ZnCl₂, 0,2 gr CH₃COONa ve 1 gr sigara izmariti hassas terazide tartıldıktan sonra önceden hazırlanan çözelti otoklavlanıp 250°C deki etüve atılarak yakıldı. Elde edilen madde 800°C de N₂ ortamında 90 dk silindirik fırında yakıldı. Yakma sonucu elde ettiğimiz ürün saf su ile yıkanarak safsızlaştırma işlemi yapıldı. 95° C Etüvde kurutma işlemi uygulandı. Elde edilen ürün AA'yı adsorplama performansı incelendi.

Adsorpsiyon üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklık etkisi incelendi. Boyar madde miktarı ve pH arttırıldığında adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görüldü. AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu yaklaşık 240 dakikada dengeye geldiği ve madde miktarının artmasıyla bu sürenin çok az değiştiği önerildi. AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyon modellemesi Freunlich ve Langmuir izoterm modellerine göre yapıldı. Elde edilen sonuçlarda tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 14,06 mg/g olarak bulundu. Korolasyon değerleri göz önüne alınarak AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonu için her iki izoterm model üzerinden meydana geldiği söylendi. Langmuir ve Freundlich değerleri göz önüne alınarak adsorbanın gözenek boyutunun büyük olduğu önerildi.

AA'nın S- MAK üzerine adsorpsiyonunda kinetik verileri değerlendirmek için yalancı birinci ve ikinci derece kinetik denklemleri ve partikül içi difüzyon modeli kullanıldı. AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik model için q_e (hsp) ile q_e (dny) değerleri bir birine çok yakın çıktı. Korolasyon değerlerine bakılarak en uygun modeli yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu ve AA'nın adsorban yüzeyine hareket etmesi adsorplanan madde miktarı ve dengede deki boya miktarıyla doğru orantılı olduğu önerildi. Bu iki modelin kinetik verileri yorumlamada yeterli olmadığından Partikül difüzyon modeline göre de incelendi ve grafik eğrisi başlangıç

noktasında geçtiği için bu modelinde adsorpsiyon hızına katkısı olduğu önerildi. Adsorpsiyon prosesi termodinamik olarak incelendi ve yüksek sıcaklıkların adsorpsiyonda favori olduğu önerildi. Ayrıca ΔG^0 değerleri negatif çıkmasından dolayı adsorpsiyon prosesinin eş zamanlı ve kendiliğinden olduğu önerildi. Entalpi ve entropi değerleri pozitif çıkması boya moleküllerinin entropilerini azaltarak sıvı fazdan düzenli katı faza geçtiği adsorpsiyonun endotermik olduğu görüldü. AA'nın S-MAK üzerine adsorpsiyonun fiziksel olabileceği ve desorpsiyon deneylerinin de bunu desteklediği önerildi.

S-MAK'ın morfolojik ve kimyasal özellikleri FT-IR, Titreşimli manyetometre ve BET analizi ile incelendi. FT-IR spektrumları piroliz sonucu sigara izmaritimdeki birçok bağın kaybolduğu ve Fe-O bağının oluştuğu görüldü. Bu çıkan yeni titreşim bandıyla $FeCl_3$ 'ün manyetite dönüştüğü önerildi. Manyetik özelliklerinde S-MAK için doygunluk mıknatıslanması 9,681 emu/g, kalan mıknatıslanma 1,895 emu/g, M_r/M_s değeri % 19,5 ve zorlanma değeri 170,28 Oe olarak hesaplandı. Bu değerler göz önüne alınarak S-MAK'ın süper paramanyetik davranış sergilediği ve adsorban partiküllerinin harici bir manyetik alanla ayrılabilmesi önerildi. S-MAK'ın BET yüzey alanı 181,65 m²/g ve Langmuir yüzey alanları ise 330,59m²/g olarak hesaplandı. Yüzey alanının aktif karbon genel ortalamasına göre düşük olması fakat endüstride kullanılan adsorbanlara göre yüksek olmasından dolayı S-MAK'ın endüstride kullanılabileceği önerildi. Sonuç olarak çevreyi kirleten ve çevreden uzaklaştırılması gereken sigara izmaritlerinin alternatif kullanımına bu çalışma katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

Abbas, A. M., Abdulrazzak, F. H., Sabbar, W. J., and Faraj, R. A. S. (2020). Adsorption of dyes by activated carbon surfaces were prepared from plant residues, A Review. *J. Mater. Environ. Sci*, 11, 2007-2015.

Akyıldız, H. (2007). *H3PO4 aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Aluigi, A., Rombaldoni, F., Tonetti, C., and Jannoke, L. (2014). Study of Methylene Blue adsorption on keratin nanofibrous membranes. *Journal of hazardous materials*, 268, 156-165.

Arslanoğlu Işık, H. (2012). *Çeşitli Yöntemlerle Tarımsal Atıklardan Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Kesikli Sistemde Boyar Madde Giderimine Uygulanması*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

Fekri Aval, S., Akbarzadeh, A., Yamchi, M. R., Zarghami, F., Nejati-Koshki, K., and Zarghami, N. (2016). Gene silencing effect of SiRNA-magnetic modified with biodegradable copolymer nanoparticles on hTERT gene expression in lung cancer cell line. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 44(1), 188-193.

Bal, G., and Thakur, A. (2022). Distinct approaches of removal of dyes from wastewater: A review. *Materials Today: Proceedings*, 50, 1575-1579.

Bansal, R. C., and Goyal, M., 2005. *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press, England, s. 487.

Bastami, T. R., and Entezari, M. H. (2012). Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution. *Chemical engineering journal*, 210, 510-519.

Blankenship, L. S., and Mokaya, R. (2017). Cigarette butt-derived carbons have ultra-high surface area and unprecedented hydrogen storage capacity. *Energy & Environmental Science*, 10(12), 2552-2562.

Bulut, Y., and Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1-3), 259-267.

Derksen, G. C., and Van Beek, T. A. (2002). *Rubia tinctorum L. Studies in natural products chemistry*, 26, 629-684.

Do, M. H., Phan, N. H., Nguyen, T. D., Pham, T. T. S., Vu, T. T. T., and Nguyen, T. K. P. (2011). Activated carbon/Fe₃O₄ nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 85(8), 1269-1276.

Doğan, M., Özdemir, Y., and Alkan, M. (2007). Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 75(3), 701-713.

de Paula, F. G., de Castro, M. C., Ortega, P. F., Blanco, C., Lavall, R. L., and Santamaría, R. (2018). High value activated carbons from waste polystyrene foams. *Microporous and mesoporous materials*, 267, 181-184.

Fan, R., Chen, X. H., Gui, Z., Liu, L., and Chen, Z. Y. (2001). A new simple hydrothermal preparation of nanocrystalline magnetite Fe₃O₄. *Materials research bulletin*, 36(3-4), 497-502.

Fuertes, A. B., and Tartaj, P. (2006). A facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons. *Chemistry of Materials*, 18(6), 1675-1679.

Gregg, S. J. (1982). Adsorption of gases-tool for the study of the texture of solids. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 10, p. 153-164). Elsevier.

Sun, H., La, P., Yang, R., Zhu, Z., Liang, W., Yang, B., ... and Deng, W. (2017). Innovative nanoporous carbons with ultrahigh uptakes for capture and reversible storage of CO₂ and volatile iodine. *Journal of hazardous materials*, 321, 210-217.

Inbaraj, B. S., and Chen, B. H. (2011). Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly (γ -glutamic acid). *Bioresource technology*, 102(19), 8868-8876.

Hayashi, J. I., Horikawa, T., Muroyama, K., and Gomes, V. G. (2002). Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K₂CO₃: preparation and characterization. *Microporous and mesoporous Materials*, 55(1), 63-68.

<https://www.nanomanufacturing.eng.cam.ac.uk/NanoScapes/AmorphousCarbon?page=1>

Koyuncu, H., Kul, A. R., Yıldız, N., Çalıklı, A., and Ceylan, H. (2007). Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites. *Journal of hazardous materials*, 141(1), 128-139.

Küçükgül, E. Y. (2004). Ticari Aktif Karbon Üretimi Özelliklerinin Belirlenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(3), 41-56.

Lin, Y., Xu, S., and Li, J. (2013). Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. *Chemical Engineering Journal*, 225, 679-685.

Lozano-Castello, D., Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., and Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. *Carbon*, 39(5), 741-749.

Luo, C., Tian, Z., Yang, B., Zhang, L., and Yan, S. (2013). Manganese dioxide/iron oxide/acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal. *Chemical Engineering Journal*, 234, 256-265.

Manocha, S. M. (2003). Porous carbons. 28, 335–348.

Marsh, H., and Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Activated Carbon. İçinde Activated Carbon. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4>

McDougall, G. J. (1991). The physical nature and manufacture of activated carbon. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 91(4), 109-120.

Medellín-Castillo, N. A., Ocampo-Pérez, R., Forgiionny, A., Labrada-Delgado, G. J., Zárate-Guzmán, A. I., Cruz-Briano, S. A., and Flores-Ramírez, R. (2021). Insights into equilibrium and adsorption rate of phenol on activated carbon pellets derived from cigarette butts. *Processes*, 9(6), 934.

Misra, V., and Pandey, S. D. (2005). Hazardous waste, impact on health and environment for development of better waste management strategies in future in India. *Environment international*, 31(3), 417-431

Pappot, A. (2014, November). Mis en couleur: the coloring of gilt bronze: a review of recipes. In Furniture finishes: past, present and future of transparent wood coatings. Proceedings of 12th International Symposium on wood and furniture conservation: Stichting Ebenist, Amsterdam p. 14-15.

Rayaroth, M. P., Aravindakumar, C. T., Shah, N. S., and Boczkaj, G. (2022). Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment-unexpected nitration side reactions-a serious environmental issue: A review. *Chemical Engineering Journal*, 430, 133002.

Sarikaya, Y., Önal, M., Baran, B., ve Alemdaroğlu, T. (2000). The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 48(5), 557-562.

Sricharoenchaikul, V., Pechyen, C., Aht-ong, D., and Atong, D. (2008). Preparation and characterization of activated carbon from the pyrolysis of physic nut (*Jatropha curcas* L.) waste. *Energy & Fuels*, 22(1), 31-37.

Tanyıldızı, M. Ş. (1999). *Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi Karakterizasyonu ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

Wang, D. W., Li, F., Lu, G. Q., and Cheng, H. M. (2008). Synthesis and dye separation performance of ferromagnetic hierarchical porous carbon. *Carbon*, 46(12), 1593-1599.

Wu, L., and Yang, L. (2023). A novel micro-sphere activated carbon synthesized from waste cigarette butts for ammonia adsorption. *Waste Management*, 168, 396-405.

Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., and Ngah, C. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235.

Yang, N., Zhu, S., Zhang, D., and Xu, S. (2008). Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Materials Letters*, 62(4-5), 645-647.



